

Numéro de série :.....

Numéro d'inscription : DCH/04/13

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Organique

THÈME

Synthèse, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs applications en élimination de polluants

Présenté par :

Melouki soriya

Soutenu le : 20 / 02 / 2021

Devant le jury composé de :

TELLI Laid	Professeur	Université de M'sila	Président
REFFAS Abdelbaki	Professeur	Université de M'sila	Encadreur
MERROUCHE Abdallah	Professeur	Université de M'sila	Co- encadreur
BAHLOUL Ahmed	Professeur	Université de Bordj Bou Arréridj	Examineur
MAGHCHICHE Abdelhak	MCA	Université Batna 2	Examineur
NASRI Ramdan	Professeur	Université Constantine 1	Examineur

Remerciements

*Ce travail a été effectué au sein du laboratoire des matériaux inorganiques
à l'université de M'sila.*

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mes encadreurs

*Reffas Abdelbaki et Merrouche Abdellah professeurs à l'université de M'sila,
pour m'avoir suivi, encadré et soutenu tout au long de ce travail de recherche.*

*Je suis très reconnaissante au membre de jurés : Pr.TELLI Laid, Pr. BAHLOUL
Ahmed, Dr.MAGHCHICHE Abdelhak, Pr. NASRI Ramdan qui ont bien accepté de
juger ce travail.*

*Je remercie très vivement monsieur le professeur Dakouche Achour, pour m'avoir
intégrée dans son laboratoire.*

*Nous aimerions également remercier le professeur Duclaux Laurent professeur à
l'université de Savoie montblanc (france) pour son aide et ses précieux conseils.*

Dédicace

A la mémoire de ma mère

A mon père

ma fille, mon fils et mon mari

A mes sœurs et mes frères

A mes amis et mes collègues

A tous ceux qui me sont chères

Sommaire

introduction générale

1. introduction.....	1
----------------------	---

Chapitre I: Revue bibliographique

I.1. Le carbone activé.....	4
I.1.1. Définition.....	4
I.1.2. Préparation de carbone activé.....	4
I.1.2.1. La carbonisation	5
I.1.2.2. L'activation	6
a) Activation physique	6
b) Activation chimique	6
I.1.3. Structure poreuse de carbone activé.....	7
I.1.4. Nature chimique de la surface d'un carbone activé.....	7
I.1.5. Procédés de régénération du carbone activé.....	9
I.1.5.1. Régénération à la vapeur d'eau.....	9
I.1.5.2. Régénération thermique.....	9
I.1.5.3. Régénération chimique.....	9
I.1.5.4. Régénération biologique.....	10
I.1.6. Caractérisation des charbons actifs.....	10
I.1.6.1. Caractérisation texturale	10
I.1.6.1.1. Caractérisation par microscopie électronique.....	10
I.1.6.1.2. Caractérisation par adsorption d'iode ou de bleu de méthylène	10
a) Indice d'iode	10
b) Caractérisation par adsorption de bleu de méthylène.....	11
I.1.6.1.3. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse (N ₂ à 77 K)	11
a) Application de la théorie BET à la mesure des surfaces (Isotherme BET "Brunauer – Emmett - Teller")	14
b) Equation de Kelvin et hystérésis.....	15
c) Volume et taille des pores.....	17
d) Détermination du volume microporeux.....	17
1. Méthode de Dubinin-Radushkevich (DR)	17
2. Méthode de Horvath-Kawazoé (HK)	18
3. Méthode t.....	18

e) Détermination d'une distribution de pores.....	18
I.1.6.2. Caractérisation chimique (Chimie de surface)	19
I.1.6.2.1. La neutralisation sélective ou titrage de Boehm.....	19
I.1.6.2.2. Le pH de point de charge nulle (pHpzc)	20
I.1.6.2.3. La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	20
I.2. Les colorants synthétiques.....	20
I.2.1. Généralités.....	21
I.2.2. Classification des colorants.....	22
I.2.2.1. Classification chimique.....	22
a) Les colorants azoïques.....	22
b) Les colorants triphénylméthanes.....	22
c) Les colorants indigoïdes	23
d) Les colorants xanthènes.....	23
e) Les colorants anthraquinoniques.....	24
f) Les colorants nitrés et nitrosés.....	24
I.2.2.2. Classification tinctoriale	24
a) Les colorants acides ou anioniques	25
b) Les colorants basiques ou cationiques	25
c) Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	25
d) Les colorants de cuve.....	26
e) Les colorants réactifs.....	26
f) Les colorants directs.....	26
g) Les colorants à mordants.....	27
h) Les colorants dispersés.....	27
I.3. La pollution par les colorants	27
I.3.1. Toxicité des colorants synthétiques.....	27
I.3.1.1. Toxicité des colorants azoïques.....	27
I.3.1.2. Toxicité des triphénylméthanes.....	28
I.3.1.3. Toxicité des colorants Indigoïdes.....	28
I.3.1.4. Toxicité des colorants xanthènes.....	28
I.4. L'adsorption.....	29
I.4.1. Définition.....	29
I.4.2. Types d'adsorption.....	29
a) L'adsorption physique ou physisorption	29

b) L'adsorption chimique ou chimisorption.....	29
I.4.3. Mécanismes d'adsorption.....	30
I.4.4. Interactions adsorbat-adsorbant.....	31
I.4.4.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions.....	31
I.4.4.2. Adsorption par liaison hydrogène.....	31
I.4.4.3. Adsorption par les forces de Van der Waals.....	31
I.4.4.4. Rétention hydrophobe.....	31
I.4.5. Les paramètres influençant l'adsorption.....	32
I.4.5.1. Surface spécifique.....	32
I.4.5.2. Porosité.....	32
I.4.5.3. Nature de l'adsorbat.....	32
I.4.5.4. Caractéristiques de l'adsorbant.....	32
I.4.5.5. Polarité.....	33
I.4.5.6. pH.....	33
I.4.5.7. Température.....	33
I.4.6. Capacité d'adsorption.....	33
I.4.7. Isotherme d'adsorption.....	34
I.4.7.1. Classification des isothermes d'adsorption (phase liquide).....	34
a) Classe L.....	35
b) Classe S.....	35
c) Classe H.....	35
d) Classe C.....	35
I.4.7.2. Modèles d'isothermes.....	36
a) Isotherme de Langmuir.....	36
b) Isotherme de Freundlich.....	37
I.4.8. Cinétique d'adsorption.....	38
I.4.8.1. Modèles d'adsorption réactionnels.....	38
a) pseudo premier ordre.....	38
b) pseudo seconde ordre.....	38
I.4.8.2. Modèles d'adsorption diffusionnés.....	38
a) Modèle de la diffusion intra-particule.....	39
b) Modèle de diffusion dans le film liquide.....	39
c) Modèle d'Elovich.....	39
I.5. Paramètre thermodynamique.....	40

I.5.1. Mesure de l'enthalpie par la methode de Van't Hoff.....	40
I.5.1.1. Methode de Van't Hoff et adsorption sur carbone active.....	40
I.6. Les techniques d'éliminations des polluants	41

Chapitre II : Préparation des carbones activés (biochars) par activation

phosphorique et caractérisation de la chimie de surface et de la texture poreuse

II.1. Préparation des carbones activés	43
II.1.1. Mode de préparation.....	43
II.1.2. Rendement de fabrication et perte de masse « burn-off »	44
II.2. Caractérisation des carbones activés.....	45
II.2.1. Caractérisation de la chimie de surface des carbones activés.....	45
II.2.1.1. Détermination du pH de point de charge nulle (pH _{PZC}) des adsorbants.....	45
II.2.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	46
II.2.1.3. Neutralisation sélective "titrage de Boehm" (détermination des groupements fonctionnels de surface)	48
II.2.1.4. Etudes par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	49
II.2.2. Caractérisation de la texture poreuse des carbones activés.....	53
II.2.2.1. Caractérisation par adsorption de bleu de méthylène.....	53
II.2.2.2. Détermination de l'indice de l'iode	56
II.2.2.3. Analyse texturale par adsorption/désorption de l'azote à 77,147 K.....	57

Chapitre III: Adsorption de méthylorange sur les carbones activés (biochars)

étudiés

III.1. Colorant utilisé.....	67
III.1.1. Spectre d'absorption en UV-visible du méthyle orange	68
III.1.2. Établissement de la courbe d'étalonnage de MeO.....	68
III.1.3. La détermination du pKa de MeO.....	69
III.2. Adsorption en batch (Protocol expérimental)	70
III.2.1. Cinétiques d'adsorption.....	71
III.2.2. Les isothermes d'adsorption.....	71
III.2.3. Etude statistique.....	71
III.2.4. L'effet de la température sur l'adsorption de MeO.....	71
III.2.5. L'influence du pH sur l'adsorption de colorant (MeO)	71
III.2.6. L'effet de force ionique (salinité)	72
III.3. Désorption (régénération)	72

III.4. Discussion de l'influence des paramètres sur l'adsorption du MeO.....	72
III.4.1. Effet du pH sur l'adsorption de colorant methyloange.....	72
III.4.2. Isothermes d'adsorption de MeO.....	74
III.4.3. Cinétique d'adsorption du MeO (effet de temps du contact)	80
III.4.3.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	80
III.4.4. Effet de la température.....	87
III.4.5. Effet de force ionique.....	88
III.5. La désorption du methyloange (régénération du carbone activé)	89
III.6. Discussion des résultats d'adsorption sur la base des propriétés chimiques des échantillons....	90
III.7. Discussion des résultats d'adsorption sur la base des propriétés texturales des échantillons....	92
III.8. Mécanisme d'adsorption de méthyloange.....	94
IV. Conclusion générale	96
Référence	99

Liste des Figures

Figure I.1 : Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif.....	7
Figure I.2 : classification de l'IUPAC des isothermes de physisorption (Patrick, 1995).....	12
Figure I.3 : Classification des boucles d'hystérésis.....	13
Figure I.4 : Classification selon de Boer des cinq types d'hystérésis.....	14
Figure I.5 : schéma du modèle multicouche B.E.T.....	14
Figure I.6 : modèle utilisé pour décrire les hystérésis d'adsorption.....	16
Figure I.7 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.....	30
Figure I.8 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	34
Figure I.9 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir.....	37
Figure I.10 : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.....	37
Figure I.11 : Etapes lors du processus d'adsorption.....	39
Figure II.1 : Evolution de la surface des carbones activés déterminée par adsorption du bleu de méthylène.....	45
Figure II.2 : Évolution du pH final en fonction du pH initial (détermination du pH_{pzc}).....	46
Figure II.3 : Analyses thermogravimétriques des carbones activés fabriqués.....	47
Figure II.4 : Analyses thermogravimétriques Différentielle (DTG) des carbones activés préparés...48	
Figure II.5 : Spectres de IRTF de carbones activés CAPs étudiés.....	50
Figure II.6 : Isothermes d'adsorption du BM sur les carbones activés (CAPs).....	55
Figure II.7 : isothermes d'adsorption /désorption de N_2 à 77,174 K sur les carbones activés : CAP30, CAP60, CAP100, CAP150.....	59
Figure II.8 : Volume des pores des carbones activés (en fonction de X_p % en mass pour les CAPs étudié (déterminés à partir du «t-Plot» et du modèle BJH).....	59
Figure II.9a : Distribution différentielle de la taille des pores calculée par la méthode BJH à partir de la boucle d'adsorption des carbones activés préparés) (CAPs) (ads: adsorption).....	62
Figure II.9b : Distribution différentielle de la taille des pores calculée par la méthode BJH à partir de la boucle d'adsorption des carbones activés préparés) (CAPs) (des: désorption).....	62
Figure II.10 : Evolution du volume poreux total (V_T) en fonction du «burn off».....	63
Figure II.11a : Distributions incrémentielle de la taille de pore des CAPs calculées à partir de la boucle de désorption.....	66
Figure II.11b : Distributions incrémentielle de la taille de pore des CAPs calculées à partir de la boucle d'adsorption.....	66
Figure III.1 : Spectre d'absorption en UV-visible du colorant méthylorange.....	68

Figure III.2 : Droite d'étalonnage de méthylorange par spectrophotométrie UV-visible.....	69
Figure III.3: Détermination de pKa du méthylorange à deux longueurs d'onde $\lambda= 506,56$ nm et $\lambda= 464,5$ nm.....	70
Figure III.4 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption de méthyle orange.....	74
Figure III.5 : Isothermes d'adsorption du MeO sur les carbones activés (CAPs) à 25 °C.....	76
Figure III.6 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de méthylorange sur CAPs à température 25 °C.....	76
Figure III.7 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de méthylorange sur CAPs à température 25 °C.....	77
Figure III.8 : représentation linéaire des isothermes de Temkin des différents carbons activés à température de 25°C.....	77
Figure III.9 : représentation linéaire des isothermes de Dubinin et Radushkevich (D-R) des différents carbons activés à la température de 25°C.....	78
Figure III.10: Cinétiques d'adsorption du méthylorange MeO sur les carbones activés (CAPs) préparés.....	81
Figure III.11: Modélisation de cinétique d'adsorption de pseudo-premier-ordre du méthylorange MeO sur les carbones activés (CAPs) préparés.....	83
Figure III.12: Modélisation de cinétique d'adsorption par modèle de diffusion intra-particulaire du méthylorange MeO sur les carbones activés (CAPs) préparés.....	83
Figure III.13: Modélisation de cinétique d'adsorption par modèle d'Elovich du méthylorange MeO sur les carbones activés (CAPs) préparés.....	84
Figure III.14: Modélisation de cinétique d'adsorption de pseudo-deuxième-ordre des différents carbones activés à température de 25°C.....	84
Figure III.15: Modélisation de cinétique d'adsorption par modèle de diffusion dans le film liquide des différents carbones activés à température de 25°C.....	85
Figure III.16 : Comparaison entre les capacités d'adsorption expérimentales ($Q_{e, exp}$) et calculées ($Q_{e, the}$) par différents modèles pour l'adsorption du MeO sur les carbone activés préparés.....	85
Figure III.17 : Représentation de $\ln(K_L)$ en fonction de la température ($1/T$).....	88
Figure III.18 : Effet de la force ionique de la solution sur la capacité d'adsorption de colorant methylorange, conditions expérimentales: concentration initiale de colorant 50 mg/L; masse de carbone activé 0.05g; volume total de la solution 50 mL; T=25 °C; pH=4.....	89
Figure III.19 : Corrélation entre l'acidité des échantillons CAPs et la capacité maximale d'adsorption de colorant acide (anionique) «methylorange».....	91

Figure III.20 : Corrélation entre la basicité des échantillons CAPs et la capacité maximale d'adsorption de colorant acide (anionique) «methylorange».....	91
Figure III.21 : Capacité d'adsorption maximale en méthylorange (MeO) par des carbones activés CAPs préparés en fonction de la surface du BM (S_{BM}).....	93
Figure III.22 : Capacité d'adsorption maximale du colorant basique bleu de méthylène (BM) et du colorant acide méthylorange (MeO) des carbones activés (CAPs) préparés en fonction de l'indice d'iode.....	93

Liste des Schémas

Schéma I.1 : diagramme schématique de processus de la production du charbon actif	4
Schéma I.2 : Fonctionnalités de surface d'un carbone activé.....	8
Schéma I.3 : squelette des colorants azoïques.....	22
Schéma I.4 : squelette des colorants triphénylméthanes.....	23
Schéma I.5 : squelette des colorants indigoïdes	23
Schéma I.6 : squelette des colorants xanthènes.....	23
Schéma I.7 : squelette des colorants anthraquinoniques.....	24
Schéma I.8 : squelette des colorants nitrés et nitrosés.....	24
Schéma I.9 : structure développée de méthyle orange.....	25
Schéma I.10 : structure développée de bleu de méthylène.....	25
Schéma I.11 : formation des colorants développés ou azoïques insolubles.....	26
Schéma II. 1 : Diagramme schématique du processus de production des carbones activés (CAPs)....	43
Schéma III.1 : Formule développée du méthylorange (héliantine).....	67
Schéma III.2 : Illustration schématique proposé pour le mécanisme d'adsorption de MeO par les quatre carbones activés CAPs.....	95

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	21
Tableau I.2 : la comparaison entre le phénomène de physisorption et de chimisorption.....	30
Tableau II.1 Rendement de fabrication et perte de masse « burn-off » de l'activation chimique des carbones activés (CAPs) en fonction du rapport d'imprégnation en acide phosphorique (X_p).....	44
Tableau II.2 Caractéristiques chimiques de surface des carbones activés préparés.....	49
Tableau II.3 : Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF des CAPs étudiés.....	51
Tableau II.4 : Paramètres de Langmuir des isothermes d'adsorption du BM sur les CAPs et l'aire de la surface couverte.....	54
Tableau II.5 : Comparaison des surfaces spécifiques déterminées par adsorption de S_{BM} avec celles de la littérature.....	56
Tableau II.6 : Propriété de texture obtenue par des études de l'indice d'iode.....	57
Tableau II.7 : propriétés de texture obtenues par des études d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K.....	64
Tableau II.8 : Aire de la surface couverte (taux de couverture) par la molécule de bleu de méthylène.....	65
Tableau III.1 Caractéristiques physicochimiques du méthylorange.....	67
Tableau III.2 Valeurs des paramètres des isothermes d'adsorption de méthylorange ajustées par différents modèles (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et Radushkevich).....	79
Tableau III.3 : Comparaison de la capacité d'adsorption en méthylorange (MeO) par les adsorbants préparés avec différents adsorbants.....	80
Tableau III.4 Comparaison des paramètres des modèles cinétiques pour les différents carbones activés (CAPs) préparés.	86
Tableau III.5 Paramètres thermodynamiques des différents carbones activés (CAPs) préparés.....	87
Tableau III.6 : Test de désorption du MeO sur le carbone activé CAP150 par le NaOH.....	89

Liste d'abréviation

ABS : Absorbance

BET : Brunauer, Emmet et Teller

BM : Bleu de méthylène

MeO : méthyle orange

CA : Charbons actifs

CAP : Charbon actif en poudre

CAPs : Charbons actifs préparés en poudres

DR : Dubinin-Radushkevich

pH_{pzc} : pH de point de charge nulle

IR : Infrarouge

IRTF : Infrarouge de transformer de Fourier

I. U. P.A .C : International union of pure and applied chemistry

UV : Ultraviolet

X_p : Rapport d'imprégnation

ΔG : Energie libre molaire de réaction (en $J.mol^{-1}$).

ATG : Analyse Thermogravimétrique

BJH : Barrett Joyner Halenda

DFT : Density Functional Theory

MEB :Microscopie électronique à balayage

N :Nombre d'Avogadro

R :Constante des gaz parfaits

R_L :Facteur de séparation

P: Pression

P_0 :Pression de vapeur saturante à la température considérée

P_a :Pression d'adsorption

P_d :Pression de désorption

pH_{pzc} :pH de point de charge nulle

P/P_0 :Pression relative

Q_o :Quantité maximale d'adsorption

q_{DR} :Quantité maximale d'adsorbat (la capacité théorique de saturation) qui peut être adsorbée dans des micropores de charbon

s :Symétrique

as : Asymétrique

S : Surface spécifique de l'échantillon

S_{BET} : Surface spécifique Brunauer, Emmet et Teller

S_{BM} : L'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM

S_{ext} : Surface spécifique externe (mésopores + macropores)

S_{m} : Surface occupée par une molécule de gaz

STP : Standard temperature and pression

t : Temps

T : Température

UV : Ultraviolet

V_{μ} : Volume microporeux

Introduction générale

1. INTRODUCTION

L'industrie textile consomme des quantités importantes d'eau. PETRINIC et al [1] ont reporté que cette quantité est de l'ordre de $200 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ de produit textile fini. Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques [2].

Selon TAN et al [3] les colorants sont des substances toxiques et persistantes dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 tonne/année [4]. Parmi les nombreuses familles de colorants synthétiques, les colorants azoïques solubles dans l'eau [5], sont les plus largement utilisés (60 à 70 %). Ces derniers sont très stables et non biodégradables [6], notamment à cause de la présence de noyaux aromatiques dans leurs molécules. En l'absence de traitement efficace par des méthodes classiques [7], les eaux usées issues des bains de teinture sont parfois réutilisées en irrigation dans les pays dont les ressources hydriques sont limitées. Les colorants une fois rejetés dans le milieu aquatique sont très néfastes pour la faune et la flore et ont parfois un effet mutagène et cancérigène. C'est pourquoi les eaux usées contenant des colorants résiduels nécessitent un traitement qui peut être réalisé par des techniques physicochimiques (adsorption, coagulation/floculation, précipitation, etc.) [4]. L'adsorption est un moyen peu onéreux et efficace de transférer la pollution.

Les adsorbants utilisés pour l'élimination des colorants sont soit issus de la biomasse (résidus agricoles, biopolymères, tourbe, etc.) ou bien des matériaux poreux (zéolites, alumines activées, argiles, carbone activé, etc.).

Les adsorbants à base de polysaccharides (amidon, chitine, chitosane, alginates) sont de plus en plus utilisés dans le domaine de la préparation des complexes et de la fixation de molécules organiques ou d'ions métalliques [8 - 11]. Cependant, le carbone activé (charbon actif) reste le matériau le plus utilisé et le plus efficace pour l'élimination des polluants aromatiques du fait de sa grande surface spécifique et de sa distribution de taille de pore qui permet de piéger un très large spectre de molécules de différentes tailles.

De nombreux travaux antérieurs d'adsorption du méthylorange (MeO) sur des matériaux divers ont été rapportés. SUBBAIAH et KIM [12] ont trouvé une capacité d'adsorption maximale en MeO de $200,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ sur de la poudre de graines de citrouille aminée. KHELIFI et al [13] ont testé un biosorbant à base de noyaux de mangue ayant une faible capacité d'adsorption maximale ($5,71 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) et un temps de contact relativement court (40 min). JALIL et al [14] ont obtenu une capacité d'adsorption maximale en MeO de $333,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ sur de la boue volcanique calcinée.

BELLIFA et al [15] ont testé de la bentonite algérienne ($Q_{\max} = 118 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) avec un temps de contact de 3 h. KONER et al [16] ont étudié l'adsorption de MeO sur un gel de silice et ils ont obtenu une faible capacité maximale d'adsorption de $45,45 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ à 303 K avec un temps de contact de 30 min. Les biochars (carbones activés) sont des carbonisats spécifiquement issus de la biomasse, connus depuis longtemps [17], qui peuvent posséder une surface spécifique très développée et une porosité très élevée s'ils sont activés. Les biochars activés sont des carbones activés à pouvoir adsorbant très élevé, utilisés principalement dans la purification de l'air, la dépollution des effluents domestiques et industriels, la purification et la décoloration des produits alimentaires [6, 18]. Ils peuvent être préparés par activation de toute matière solide contenant une grande proportion de carbone [19; 20] tels que le bois, les coques de noyaux, les coques de noix de coco, etc., par un traitement de carbonisation suivi d'une activation chimique ou pratiqué simultanément avec une activation chimique [20]. Le roseau commun est une plante envahissante très abondante en certains lieux qui constitue une source renouvelable et de faible coût. Les agents activants utilisés pour la préparation des biochars (carbones activés) à partir de déchets de la biomasse [21- 24] sont principalement H_3PO_4 , ZnCl_2 , KOH , etc. Parmi ces agents activants, H_3PO_4 offre plusieurs avantages [20,25, 26]:

1) c'est un agent non polluant (comparé à ZnCl_2), dont l'élimination est possible par lixiviation dans l'eau, 2) l'activation est réalisée en une seule étape à température modérée autour de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ contrairement à l'activation par la potasse qui nécessite souvent deux étapes de traitement thermique et des températures finales d'au moins $700 \text{ }^\circ\text{C}$. De plus, cette activation par l'acide phosphorique permet de développer des biochars (carbones activés) à la fois microporeux et mésoporeux.

L'objectif de cette étude consiste en la préparation de biochars à partir de roseau commun afin d'obtenir un adsorbant applicable pour la décoloration des effluents de l'industrie textile. Le roseau commun (*Phragmites australis*) de la rivière de Sed–Ksob de M'sila (Algérie) a été valorisé et utilisé comme précurseur pour la fabrication de biochars par activation à l'acide phosphorique.

. Un deuxième objectif de ce travail est l'application des modèles mathématiques aux résultats expérimentaux obtenus.

En effet, le roseau commun est très peu étudié, ci-dessous, sont résumé tout les Travaux antérieurs sur la préparation des carbons activés à base de roseau commun, Zizhang Guo et al [27] ont préparé un adsorbant d'une surface BET de $721 \text{ m}^2/\text{g}$, par activation de *P. australis* en utilisant le silicate de potassium (K_2SiO_3) à une température d'activation de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ et ratio d'imprégnation de 1,5. Shi Shengli et al [28], ont mélangé le *P. australis* avec 50% (en poids) de H_3PO_4 et ont imprégné ce dernier pendant 24 h à température ambiante. Ils ont obtenu un charbon actif de surface spécifique $781,67 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Ahmet Helvacı et al [29] ont conclu que 20 minutes de carbonisation de *P. australis* à 300 watts étaient suffisantes pour avoir un charbon actif de surface spécifique $1096,9 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Zizhang Guo et al

aussi [30], ont mélangé des échantillons de *P. australis* avec 85% en poids d' H_3PO_4 puis ont chauffé ces derniers à 450 °C pendant 1h dans un four à moufle sous N_2 pur. Ils ont obtenu un charbon actif microporeux de surface spécifique 745,68 $m^2 g^{-1}$ et de volume microporeux égal à 1,105 $cm^3.g^{-1}$. Les travaux de SuhongChen ,et al [31], ont montré que l'activation de *P. australis* par H_3PO_4 (50% en poids) dans un four à moufle à 450 °C pendant 1 h permet l'obtention d'un charbon actif mésoporeux de surface spécifique 1362 $m^2 g^{-1}$ et de volume mésoporeux de 1,11 $cm^3.g^{-1}$.

Ce travail est réparti sur trois chapitres. Dans le premier chapitre de cette thèse, nous présenterons une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et la problématique de contamination des eaux usées riches par ces composés fortement colorés suivi d'une présentation des différentes techniques de dépollution adaptées aux effluents chargés de ces colorants, ainsi que le carbone activé (charbon actif) et la technique de l'adsorption.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons tout d'abord la description de mode d'activation du roseau commun canne de sed - ksob M'sila (Algerie) par imprégnation phosphorique puis la caractérisation texturale et chimique.

Le troisième chapitre résume les résultats et commentaires de cette étude, et en fin une conclusion.

Chapitre I

Revue bibliographique

I.1. Le carbone activé

I.1.1. Définition

Les matériaux carbonés activés sont reconnus pour leur capacité d'adsorption. Ils peuvent adsorber une espèce chimique en impuretés (adsorbat) dans un milieu liquide ou gazeux. Cette propriété est liée à une forte porosité interne présente une grande surface développée, à savoir une certaine activité [32]. Le charbon actif est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. Il s'agit d'une structure amorphe présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant. L'adsorbant de contaminants organiques à caractère principalement hydrophobe.

I.1.2. Préparation de carbone activé

Comme on a dit précédemment le carbone activé peut être produit à partir de toute matière organique végétale riche en carbone par activation chimique ou physique [33]. Nous rappelons de façon très brève les deux grandes étapes de production de cet adsorbant (Schéma I.1) :

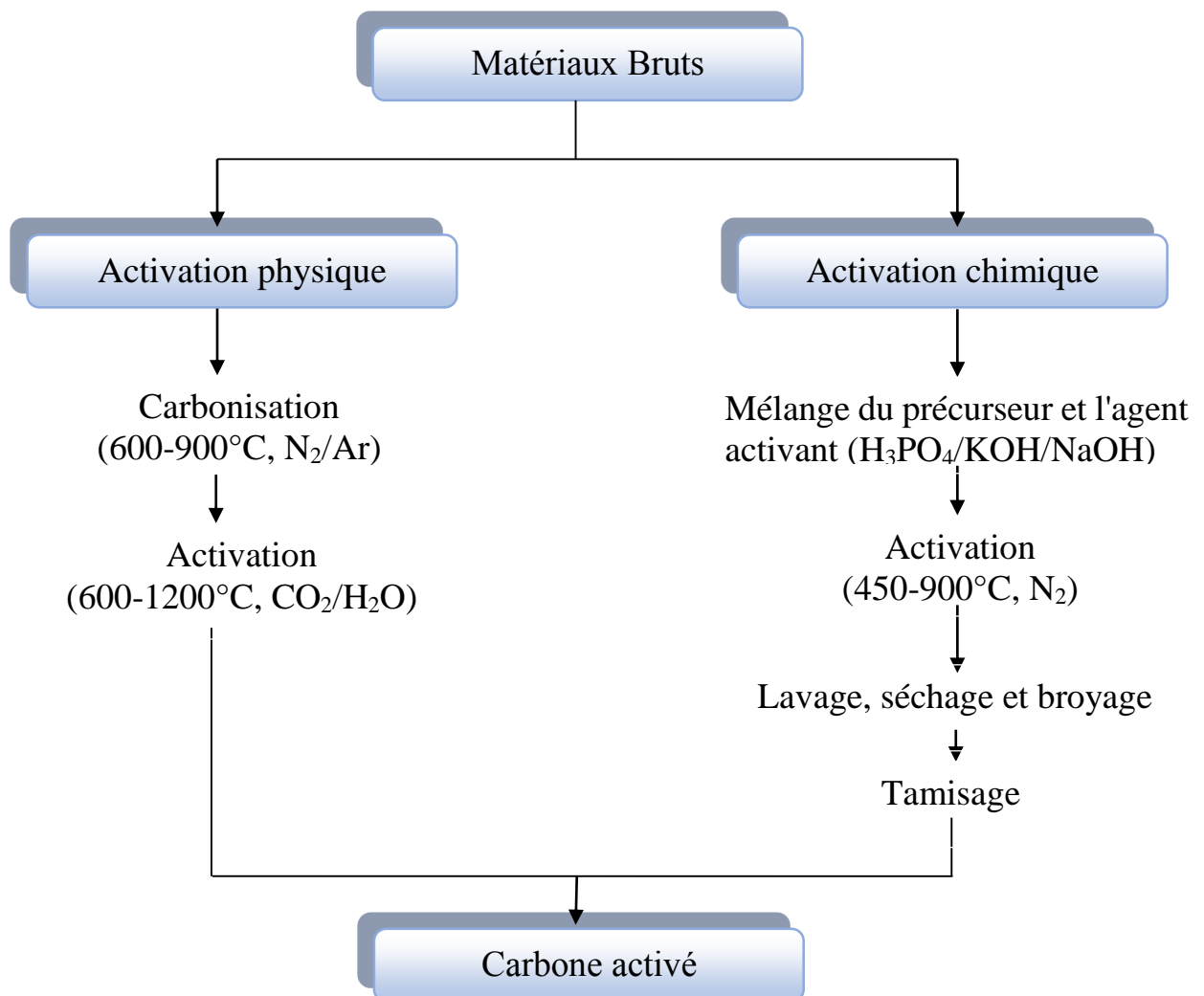


Schéma I.1 : diagramme schématisé de processus de la production du charbon actif

I.1.2.1. La carbonisation

Les résidus de production agricole doivent subir un traitement supplémentaire de façon à transformer la matière organique en graphite. Ceci se fait à l'aide d'une étape de « carbonisation ». La carbonisation est la décomposition thermique des matières organiques carbonées sous vide ou sous atmosphère inerte dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées comprises entre 400 et 800 °C pour obtenir un solide amorphe riche en carbone. La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Pour finir, la carbonisation est un processus durant lequel les matériaux de départ vont être modifiés [34] comme suit :

- Enrichissement du carbone et perte des composés volatils ; lors de cette étape les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés et le matériau devient plus riche en carbone.
- Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des volatiles.
- Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et de cette manière créer un solide rigide.

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné « carbonisât », avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation, de cette façon le carbonisât devient un « carbone activé ».

- **Transformations chimiques et physicochimiques pendant la pyrolyse (décomposition thermique des matériaux végétaux)**

Il a été montré par Tang et Bacon que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine subissent une décomposition thermique dans un domaine de températures bien défini. Avec l'utilisation de techniques telles que la spectroscopie d'absorption, la diffraction des rayons X (RX), l'analyse thermogravimétrique, l'étude de l'évolution des gaz pendant la décomposition thermique ainsi que l'étude des propriétés physiques, ces auteurs ont postulé un mécanisme de conversion de la cellulose en carbone. Ce mécanisme consiste en quatre étapes successives :

(a), la désorption de l'eau adsorbée à partir de 150 °C ; (b), la perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300 °C ; (c), la rupture des chaînes ou dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-C entre 240 et 400 °C ; et finalement , (d), l'aromatisation à partir de 400°C, qui abouti à la formation des couches de type graphitique. Tang et Bacon ont simplifié le mécanisme et toujours travaillé avec des vitesses de chauffage assez douces. Cependant, nous pouvons admettre que la décomposition thermique des végétaux est le résultat de la décomposition séparée de chacun de ses composants. On peut donc suivre ce processus par trois grandes étapes : décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260 °C, suivie par celle de la cellulose entre 240 et 350 °C et finalement la dégradation de la lignine entre 280 et 500 °C [35].

I.1.2.2. L'activation

Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m²/g). Donc le charbon non traité n'a pas de propriétés adsorbantes particulièrement intéressantes. Par contre, s'il subit un traitement adapté, les modifications de la physique et de la chimie de surface lui octroient de nouvelles caractéristiques, le terme « charbon actif » prend alors tout son sens.

La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation qui constitue la deuxième étape et dont le but est d'augmenter le volume des pores. L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation), et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » de type graphitique [36]. L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon actif. Il existe deux voies d'activation sont couramment employées :

a) Activation physique

Consiste en une oxydation thermique du charbon obtenu (carbonisât) à haute température (750 à 1000 °C) pendant 24 à 72 h en présence d'un gaz faiblement oxydant tel que la vapeur d'eau, le CO₂ [37], l'air ou des mélanges de ces gaz injectés sous pression (procédé d'oxydation contrôlée), qui va donner naissance à la microporosité permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres, augmentant de façon très importante sa surface spécifique et son pouvoir d'adsorption.

b) Activation chimique

La carbonisation et l'activation peuvent se faire simultanément, et sont réalisées à des températures inférieures à 700 °C, à travers la décomposition thermique de la matière première imprégnée d'agents chimiques activants comme H₃PO₄, ZnCl₂ et KOH ..., ces agents chimiques favorisent, de façon catalytique, la déshydratation. Ces traitements d'activation ont pour but de développer et de moduler la structure poreuse du charbon et conduisent à une très forte augmentation de sa surface spécifique.

I.1.3. Structure poreuse de carbone activé

Un charbon actif est un matériau poreux, qui possède des cavités ou des canaux (Figure I.1), appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Un pore est par définition une cavité plus profonde que large, qui existe dans un grain de matière. Un volume poreux ouvert peut être défini à partir du volume d'une substance fluide adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert débouchant à la surface du grain sera accessible au fluide. Ce volume poreux ouvert est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les pores sont répartis en trois groupes [38]:

- (a) les pores de diamètres supérieurs à 50 nm appelés macropores,
- (b) les pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm appelés mésopores,
- (c) les pores de diamètres inférieurs à 2 nm appelés micropores.

Les micropores sont divisés en deux sous-groupes : les supermicropores dont la largeur des pores est comprise entre 0,7 et 2 nm et les ultramicropores de largeur inférieure à 0,7 nm [39].

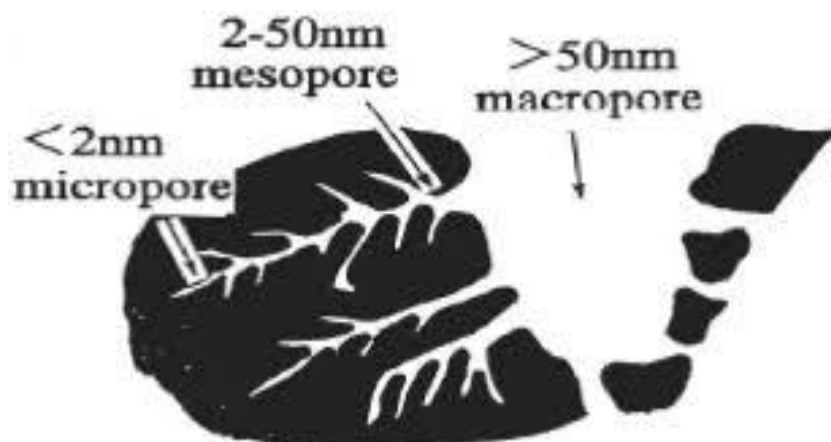


Figure I.1 : Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif.

I.1.4. Nature chimique de la surface d'un carbone activé

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation mais elles dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. À la surface des charbons actifs on trouve principalement des sites oxygénés et éventuellement des sites aminés. Si le carbone activé a subi un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Les groupements oxygénés additionnels sont formés quand le charbon actif est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types de sites à la surface :

acides, basiques et neutres. Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (ph-COOH), phénoliques (ph-OH), carbonyliques (ph-C=O), anhydrides (ph-(C=O-O-O=C)), éther (ph(-O-)ph), quinone (O=ph=O) et lactoniques (ph-C=OO-ph) (Schéma I.2). Les sites acides rendent le charbon actif plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface.

Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π situées aux plans basaux. Ces derniers représentent les feuillets polyaromatiques constituant la structure du charbon actif. Le processus d'oxydation augmente la proportion en oxygène et par conséquent, décroît la basicité à la surface. La caractérisation des propriétés de surface est indispensable pour comprendre l'adsorption des molécules ou ions en solution aqueuse par des carbones activés. Le caractère acide ou basique de la surface d'un carbone activé peut être étudié par une variété de techniques :

méthode de Boehm [40], pH de point de charge nulle, IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier), XPS (spectroscopie de photoélectron X) et distribution des pKa.

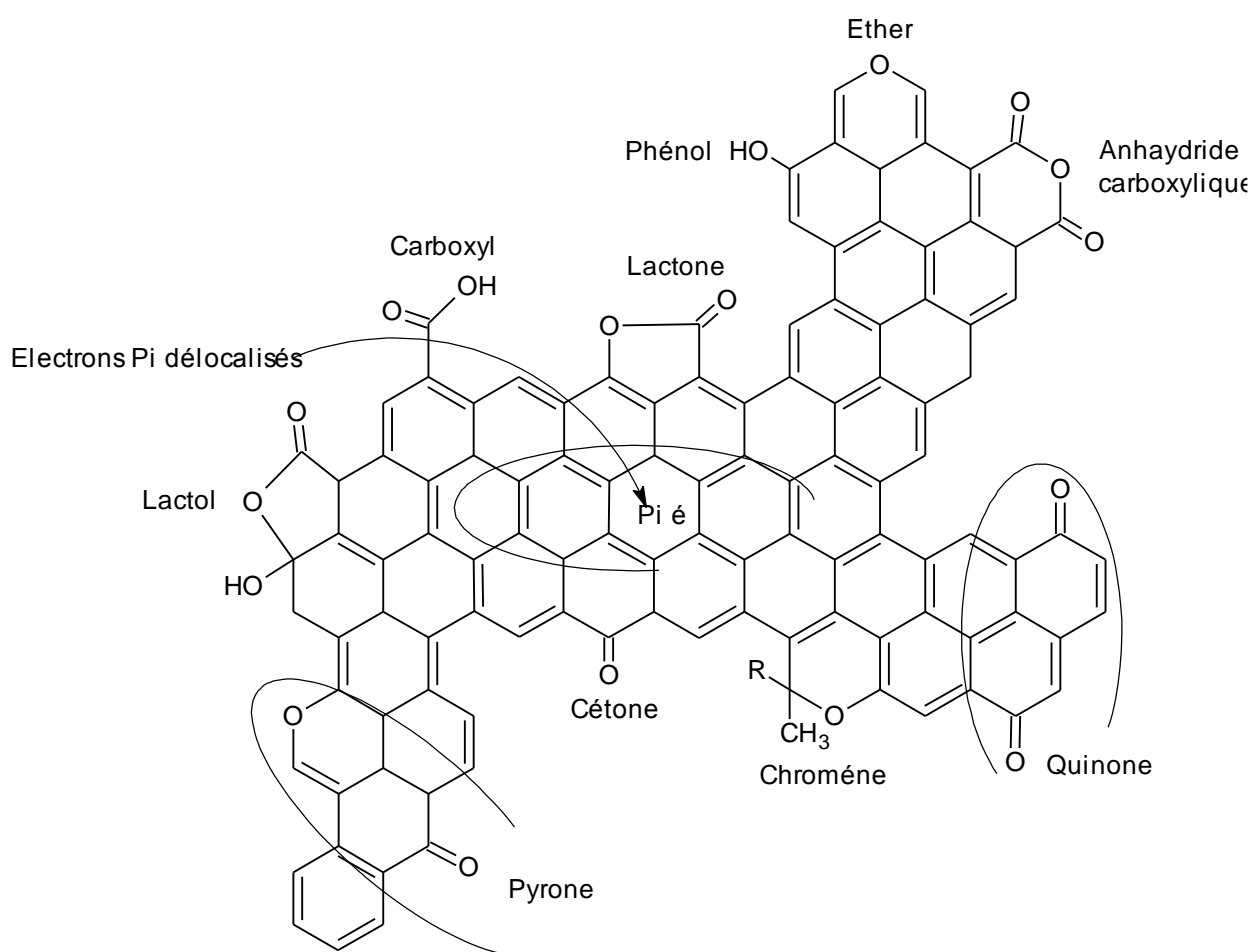


Schéma I.2 : Fonctionnalités de surface d'un carbone activé [41].

I.1.5. Procédés de régénération du carbone activé

Le carbone activé est un adsorbant efficace pour l'élimination des composés organiques dissous dans l'eau. Néanmoins, ces adsorbants sont des produits coûteux et leur utilisation n'est économiquement viable que si leur régénération est possible. Une fois tous les sites d'adsorption remplis, le carbone activé est dit saturé ou sursaturé. Si le contact avec le fluide à traiter est maintenu, le carbone activé ne pourra plus jouer son rôle : d'une part, l'épuration n'aura pas lieu et, d'autre part, désorption pourra se produire lorsque le matériau est mis en contact avec de l'air ou que la température ou l'hygrométrie varie. Il faut donc changer le matériau adsorbant saturé et devenu inefficace ou le régénérer pour une nouvelle application [42, 43]. La régénération, appelée aussi réactivation, consiste à désorber et/ou à détruire les molécules captées par le carbone activé. Plusieurs procédés existent.

I.1.5.1. Régénération à la vapeur d'eau

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont adsorbé des produits très volatils. Dans cette méthode, le chauffage du carbone activé est très rapide. Les molécules d'eau s'adsorbent et chassent les molécules préalablement présentes. Un refroidissement à température ambiante du flux sortant provoque la condensation de la vapeur et des composés désorbés. Une séparation par décantation ou distillation s'applique par la suite.

I.1.5.2. Régénération thermique

La technique la plus couramment utilisée est la régénération thermique. Ce procédé se déroule en plusieurs étapes

1. évaporation de l'eau.
2. désorption des composés volatils (100-260°C).
3. pyrolyse et carbonisation des composés non volatils (200-650°C).
4. gazéification des résidus de pyrolyse à haute température (650-850 °C) soit dans un four à foyers multiples, des fours rotatifs ou dans un four à lit fluidisé [44]. Cette méthode régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant, elle a quelques désavantages. Le principal inconvénient de ce procédé est l'importante consommation d'énergie à cause de la nécessité de l'utilisation d'un générateur de vapeur ou de gaz inerte [45, 46]. Aussi, il y a une perte d'une quantité considérable de charbon (5-15%) et de capacité d'adsorption. Le transport du charbon actif saturé pour une longue distance à une usine de production spéciale engendre un coût de transport élevé [42, 43].

I.1.5.3. Régénération chimique

La régénération chimique est habituellement effectuée par la désorption des adsorbats en utilisant des solvants spécifiques ou par la décomposition des substances adsorbées par des agents chimiques oxydants dans les conditions critique ou supercritique [44]. Bien que ces techniques ont été appliquées avec succès à un certain nombre d'adsorbats, l'efficacité de la régénération dépend principalement de

la solubilité des substances adsorbées et de l'effet de la pression sur la structure chimique du charbon. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de carbone activé. Cependant, un coût d'investissement important est habituellement impliqué.

I.1.5.4. Régénération biologique

Elle consiste à utiliser des bactéries qui sont uniquement aptes à réaliser les fonctions pour les quelles elles ont été génétiquement programmées. Elles ne peuvent donc dégrader qu'un seul type de polluants. De plus, les conditions environnementales doivent être satisfaisantes pour que les réactions de catalyse enzymatique aient lieu à une vitesse significative. De plus, la dégradation d'un mélange d'hydrocarbures peut faire apparaître des phénomènes de compétition ou de co-métabolisme entre les différents composés. Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle mais elle a été initiée en laboratoire [42, 43].

Etant donné que ces procédés classiques posent de nombreux problèmes, il est donc nécessaire et important d'explorer d'autres méthodes de régénération. La régénération par ultrasons apparaît comme une méthode très prometteuse [42].

I.1.6. Caractérisation des charbons actifs

I.1.6.1. Caractérisation texturale

I.1.6.1.1. Caractérisation par microscopie électronique

- Caractérisation par microscopie électronique par transmission (MET) : La texture d'un adsorbant, à savoir les mésopores et les micropores, peut être analysée en utilisant la microscopie électronique par transmission. De telles études donnent une appréciation de la porosité d'un adsorbant et par conséquent une appréciation quantitative de sa capacité d'adsorber des substances en solution.
- Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) : L'utilisation de la MEB est limitée à l'observation des macropores en surface du matériau.

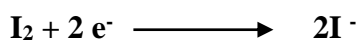
I.1.6.1.2. Caractérisation par adsorption d'iode ou de bleu de méthylène

Les molécules d'iode (petites tailles) donnent des renseignements sur la microporosité des charbons actifs. La molécule de bleu de méthylène donne un renseignement sur la capacité d'adsorption du charbon actif vis-à-vis des grosses molécules et peut donner aussi d'utiles informations sur l'état d'ouverture des pores [47].

a) Indice d'iode

La détermination de l'indice d'iode est un test simple et rapide, donnant une indication sur la microporosité des charbons actifs [47] et leur capacité d'adsorption. Les adsorbants ont été caractérisés par la mesure de leur indice d'iode (mg/g) en utilisant une solution standard d'iode. L'indice d'iode

ou le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à concentration résiduelle de 0,02 N [11] a été déterminé par iodométrie. L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode, elle est reliée au titrage de l'iode restant après l'équilibre dans les réactions chimiques :



Par agent fortement réducteur de thiosulfate de sodium :



b) Caractérisation par adsorption de bleu de méthylène

Un moyen de comparer les différents adsorbants entre eux est de déterminer leur capacité maximum d'adsorption, c'est-à-dire la plus grande quantité de polluant que le matériau est capable de fixer par unité de masse. Les mesures sont faites soit à l'aide d'un polluant spécifique, correspondant par exemple à une situation pratique donnée (composition d'effluents d'usine ou déchets chimiques identifiés), soit à l'aide de molécules considérées comme des modèles. Parmi ces dernières, le bleu de méthylène, colorant cationique, c'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines de taille moyenne, et d'utilisation assez courante pour caractériser la capacité des adsorbants, et facilité des mesures des concentrations par spectrophotométrie UV-visible. Le bleu de méthylène est une molécule référence des polluants de taille moyenne de part, le nombre important d'études de son adsorption sur les solides, son usage pour caractériser les matières adsorbants, pour déterminer la surface spécifique et le bleu de méthylène possède aussi une grande affinité avec les molécules d'eau. Les surfaces spécifiques sont estimées à partir des paliers des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant et la surface de la molécule de (BM) est de 135 \AA^2 .

La comparaison des capacités d'adsorption de charbons actifs de différentes qualités montre des variations de la capacité d'adsorption maximum suivant l'origine et le procédé d'obtention du charbon actif, le mode de préparation et les matériaux précurseurs influençant la surface spécifique du charbon actif. Par ailleurs, plus les molécules polluantes sont de grande taille, moins elles sont adsorbées. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer la performance du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux [48].

I.1.6.1.3. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse (N_2 à 77 K)

La caractérisation texturale des charbons actifs est normalement effectuée à partir de l'analyse des isothermes d'équilibre d'adsorption d'azote à 77 K. Les isothermes obtenues sont généralement du type I, typiques des solides microporeux [49]. Cependant, on observe que, dans plusieurs cas, la branche linéaire présente une dérive plus ou moins accentuée pour des pressions relatives hautes, résultant de la présence de mésopores.

La surface spécifique du charbon (S_{BET}) est généralement déterminée par application de la méthode BET. Bien que cette méthode ne soit pas appropriée pour la caractérisation de solides microporeux, la

valeur de S_{BET} est présentée seulement comme valeur de référence, utile pour comparer des échantillons différents.

La figure (I.2) récapitule une classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption en phase gazeuse sur divers adsorbants [50]. Nous rappelons qu'une isotherme d'adsorption représente la quantité d'adsorbat retenu en fonction de la pression relative P/P^0 de l'adsorbat à l'équilibre, à une température fixe. L'isotherme de type I traduit une adsorption de type monocouche sur le plateau. L'isotherme de type II étend cette adsorption monocouche à une adsorption multicouche vers les plus hautes pressions, au-delà du point caractéristique B. Pour le type III, l'adsorption croît sans limite jusqu'à la pression saturante. Les interactions adsorbat/adsorbat sont plus fortes que les interactions adsorbat/adsorbant. Les types IV et V présentent des boucles d'hystérèses : elles correspondent à l'isotherme de désorption. Pour une même quantité d'adsorbat retenu sur l'adsorbant, il faut descendre à une pression plus faible de désorption. Ce phénomène est dû aux forces capillaires qui retiennent les molécules. En effet, ce domaine de pression correspond à la condensation capillaire de l'adsorbat dans les mésopores. Enfin, l'isotherme de type VI illustre plusieurs adsorptions monocouches successives par palier.

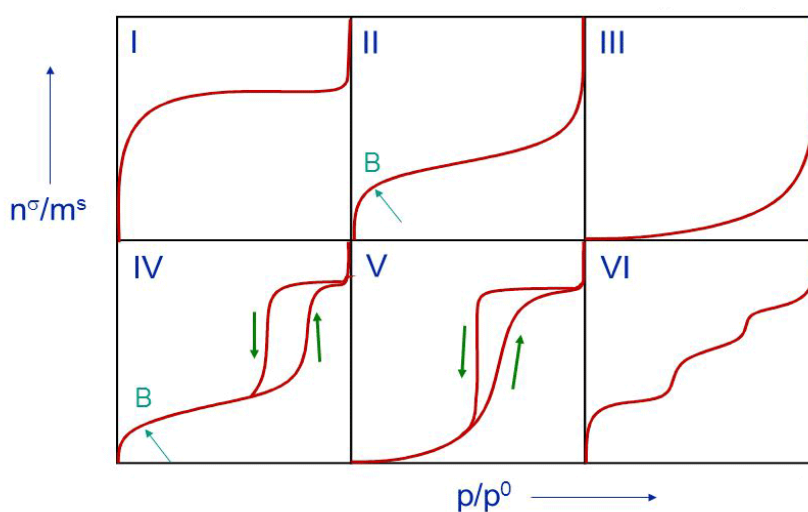


Figure I.2 : classification de l'IUPAC des isothermes de physisorption (Patrick, 1995) [50].

La présence de pores débouchant à la surface du solide explique les irrégularités de la physisorption, lorsque la pression du gaz croît. Le retard observé lors de la désorption s'interprète par l'existence de pores en forme de bouteilles.

Quatre boucles d'hystérèses typiques ont été retenues Figure I.3.

- Boucle de type H_1 pour les échantillons présentant une distribution très étroite de mésopores de taille uniforme.

- Boucle de type H₂ pour les échantillons dont la structure des pores est plus complexe et se compose de réseaux intimement liés de pores de différentes tailles et formes (possédant souvent un goulot d'étranglement). Ce peut être le cas de pores associés à des particules sphériques.
- Boucle de type H₃ pour les échantillons composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.
- Boucle de type H₄ pour les échantillons également composés de pores en fente mais dont la distribution de taille de pores se situe principalement dans le domaine microporeux.

Le plus souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a alors apparition d'un phénomène d'hystérésis : la quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur P/P_0 donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V, et quelquefois pour les isothermes II et III. Les différents types d'hystérésis classiquement obtenus ont été classés par de BOER et sont représentés sur la Figure I.4. En fonction du type d'hystérésis obtenu, on peut déterminer la forme des pores du solide analysé. L'absence d'hystérésis indique que soit le solide ne contient que des micropores, soit que les pores présents sont tubulaires fermés à une extrémité [51].

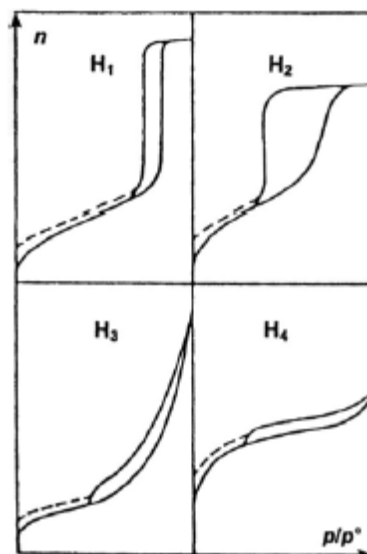


Figure I.3 : Classification des boucles d'hystérésis[52].

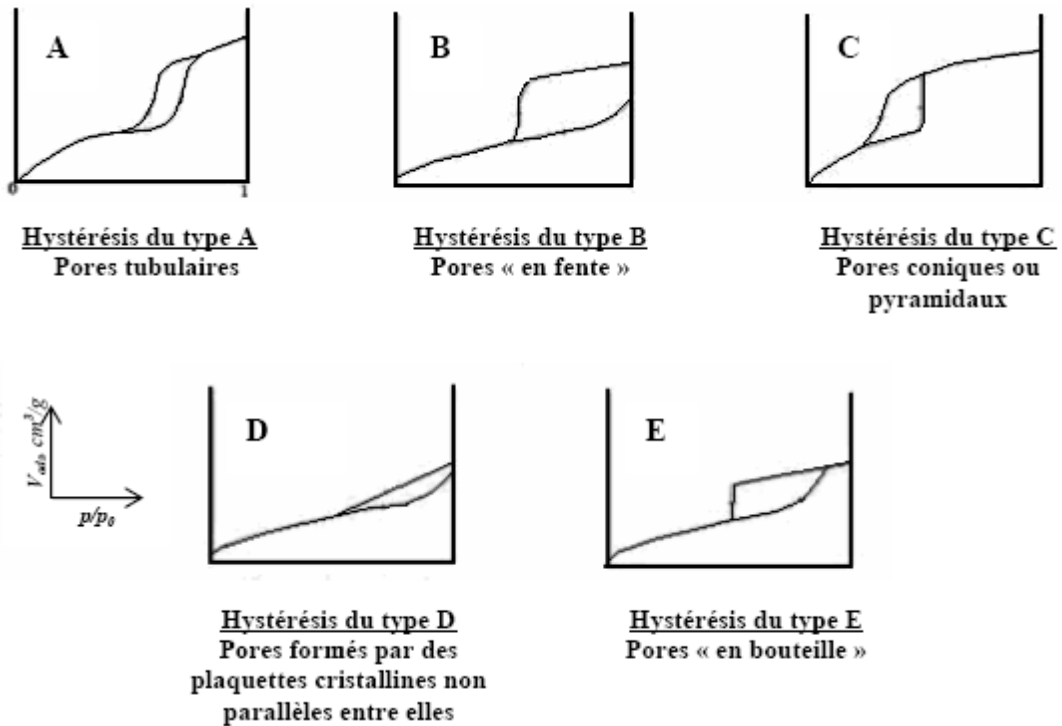


Figure I.4 : Classification selon de Boer des cinq types d'hystérésis [52].

a) Application de la théorie BET à la mesure des surfaces (Isotherme BET “Brunauer – Emmett - Teller “) [53]

La théorie BET (du nom de ses auteurs : Brunauer, Emmett et Teller) suppose que, dès les faibles valeurs du quotient P/P_0 , des couches polymoléculaires commencent à s'édifier de place en place. Dans le cadre du modèle B.E.T., le substrat est assimilé à un réseau plan ayant un nombre donné de sites d'adsorption sur lesquels peuvent venir s'adsorber les molécules de gaz. Une molécule peut s'adsorber soit sur un site vide du substrat, soit sur une molécule déjà fixée, même s'il existe encore des sites d'adsorption inoccupés [53]. Il pourra ainsi se constituer des multicouches de molécules adsorbées (Figure I.5).

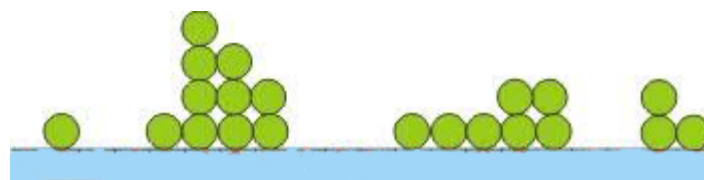


Figure I.5 : schéma du modèle multicouche B.E.T.

L'application du modèle BET conduit à la relation suivante qui représente en général assez bien les isothermes de type II (Figure I.5) :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{I.1})$$

V : est le volume adsorbé, V_m : le volume occupé par une monocouche, P : la pression, P_0 : la pression de vapeur saturante à la température considérée (P/P_0 est la pression relative), C : est une constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

Le tracé de $P/V(P_0-P)$, en fonction de P/P_0 , donne une droite de pente $(C-1)/V_m C$ et d'ordonnée à l'origine $1/V_m C$. L'équation B.E.T donne de bons résultats en accord avec l'expérience, surtout dans le domaine : $0,05 < P/P_0 < 0,35$.

La surface spécifique de l'échantillon est donnée par l'équation suivante :

$$S = n \cdot S_m / m \quad (\text{I.2})$$

S : surface spécifique de l'échantillon (m^2/g), n : nombre de molécule de gaz adsorbées en monocouche, S_m : surface occupée par une molécule de gaz (m^2), m : masse de l'échantillon (g).

$$S = [(N \cdot V_m / 22214) S_m] \quad (\text{I.3})$$

$$S (\text{m}^2 / \text{g}) = X_m \cdot N \cdot S_m / M_m \cdot m \quad (\text{I.4})$$

V_m : volume occupé par une monocouche (cm^3 STP), X_m : quantité occupée par une monocouche (g), N : nombre d'Avogadro, M_m : masse moléculaire du gaz (g/mol).

Les valeurs de surface d'une molécule de gaz (S_m) sont connues. Pour une température égale à 77 K, la molécule d'azote est caractérisée par une surface de $16,2 \text{ \AA}^2$, celle du Krypton est de $20,2 \text{ \AA}^2$ et celle de l'argon de $16,6 \text{ \AA}^2$.

On peut aussi approximer V_m sans passer par la théorie BET, mais avec une plus grande imprécision. Il suffit pour cela de considérer qu'au point d'inflexion de l'isotherme de type II (Figure I.2), la couche monomoléculaire est complète, en négligeant alors en ce point la contribution des couches polymoléculaires.

Les valeurs trouvées pour les surfaces spécifiques sont très variables. Elles peuvent approcher ou même dépasser $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

b) Equation de Kelvin et hystérésis [46].

Les carbones activés présentent généralement des isothermes d'adsorption d'azote de type I (exclusivement microporeux) ou de type IV (micro-mésoporeux), traduisant une porosité importante. Dans le cas de solides microporeux, l'adsorption d'une molécule de gaz est généralement favorisée sur l'adsorbant plutôt que sur une autre molécule de gaz. Ceci se traduit par l'adsorption d'une grande quantité d'azote à basse pression ($P/P_0 < 0,1$).

Lorsque le confinement des molécules de gaz n'est plus suffisant, c'est-à-dire, lorsque la distance entre deux surfaces d'adsorbant est plus grande, on assiste à un phénomène de condensation capillaire. La pression relative du gaz suit la loi de Kelvin :

$$\ln(P_0/P) = 2\sigma v \cos(\theta)/(rRT) \quad (I.5)$$

r : est la distance entre parois de pores, σ : est la tension superficielle du liquide, v : son volume molaire partiel, R : la constante des gaz parfaits, T : la température, θ : est l'angle de mouillage entre le liquide et la paroi des pores.

La condensation capillaire au sein d'un matériau entraîne l'apparition d'une hystérésis entre la désorption et l'adsorption en raison de la coexistence de deux phases pour une même pression (phase gazeuse et pseudo-liquide). Pour une distance plus importante entre les parois de pores, le phénomène ne se produit plus et la théorie BET s'applique alors exactement.

Dans le détail, l'équation de Kelvin permet de décrire, de manière semi-quantitative, les phénomènes d'hystérésis des isothermes de type IV et V (Figure I.6).

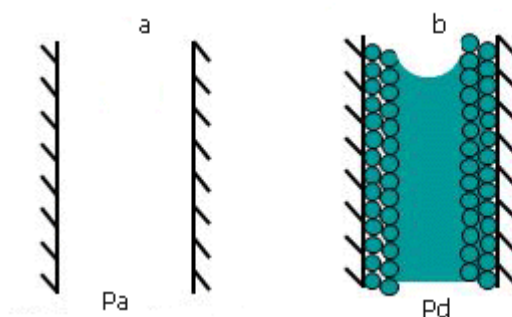


Figure I.6 : modèle utilisé pour décrire les hystérésis d'adsorption.

À l'adsorption sous la pression P_a , les parois du tube capillaire se tapissent d'adsorbant. À la désorption sous la pression P_d , le tube capillaire est plein d'adsorbant liquide.

Dans le modèle de Cohan [53] on suppose que les pores sont des tubes cylindriques de longueur L et de rayon r . À mesure que la pression d'adsorption P_a croît, la paroi du pore se tapissent d'une couche adsorbée, considérée comme liquide. Un accroissement dr de son épaisseur se traduit par une diminution de la surface libre égale à $2\pi L dr$ et de l'énergie superficielle égale à $2\pi\sigma L dr$. On a donc, dn désignant le nombre de moles de gaz qui se condensent quand r diminue de dr , μ le potentiel chimique de la vapeur, donc aussi du liquide, sous la pression P_a et μ_0 sa valeur sous la pression de vapeur saturante P_0 : L'enthalpie libre de formation de dn moles de liquide = $(\mu - \mu_0) dn = (RT$

$$\ln(P_a/P_0)) dn = -2\pi L\sigma dr \quad (I.6)$$

Par ailleurs, v désignant le volume molaire partiel :

$$v dn = d(\pi r^2 L) = 2\pi r L dr \quad (I.7)$$

Donc :

$$(2\pi L r dr/v) RT \ln(P_a/P_0) = -2\pi L\sigma dr \quad (I.8)$$

$$P_a = P_0 \exp(-\sigma v / r RT) \quad (I.9)$$

La pression continuant à croître, le pore se remplit et un ménisque apparaît. À la désorption (Figure.I.6), la pression P_d est donc donnée par l'équation de Kelvin avec :

$$\cos(\theta) \sim 1 : P_d = P_0 \exp \left(- \frac{2\sigma v}{r RT} \right) \quad (\text{I.10})$$

D'où, par comparaison des équations (9) et (10) pour la même valeur de :

$$r : (P_d / P_0) = (P_a / P_0)^2 \quad (\text{I.11})$$

Ce qui permet d'expliquer l'origine de l'hystérésis observée entre la pression de remplissage et de vidage des pores suite à la condensation capillaire dans les mésopores, mais les hypothèses faites pour aboutir à cette équation sont trop grossières pour que sa vérification puisse être mieux que semi-quantitative.

c) Volume et taille des pores

Les méthodes les plus habituelles pour analyser les isothermes de charbon microporeux sont la méthode t (t-plot) et la méthode de Dubinin-Radushkevitch [54]. Le volume spécifique de micropores (V_{micro}) et la surface spécifique externe (mésopores + macropore) (S_{ext}) peuvent être déterminés par la méthode t en utilisant une isotherme standard, comme l'ont montré, par exemple, Rodriguez-Reinoso et col [55].

d) Détermination du volume microporeux

Le volume microporeux peut être estimé par différentes méthodes, telles que celle de Dubinin-Radushkevich (DR), de Horvath-Kawazoé (HK) et t (t-plot).

1. Méthode de Dubinin-Radushkevich (DR)

Dubinin et Radushkevich ont développé une équation empirique applicable au remplissage des volumes microporeux du charbon exprimée comme suit [56] :

$$V = V_{\mu} \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (\text{I.12})$$

V : quantité adsorbée à P/P_0 , V_{μ} : volume microporeux, A : potentiel d'adsorption, E_0 : énergie caractéristique d'adsorption de la vapeur référence, β : coefficient d'affinité (il prend la valeur 1 quand il s'agit de la vapeur référence).

En combinant cette équation avec celle de Polanyi [57]

$$V_p = x_{\text{max}} / d_l \quad (\text{I.13})$$

d_l densité de l'adsorbat à l'état liquide, V_p le volume total des pores et x_{max} ,

la quantité de gaz adsorbé (adsorbat), on obtient:

$$\ln V = \ln V_{\mu} - D [\ln (P / P_0)^2] \quad (\text{I.14})$$

Où D est un facteur de fonction de la taille des particules.

Le tracé de $\ln V = f \ln [(P / P_0)^2]$ est une droite d'ordonnée à l'origine $\ln V_{\mu}$, ce qui permet d'accéder au volume microporeux V_{μ}

2. Méthode de Horvath-Kawazoé (HK)

Cette méthode est basée sur le modèle d'Everett et Powell [56] qui décrit le potentiel d'énergie d'une molécule entre 2 plans parallèles constitués de graphite. Pour Horvath et Kawazoé, la distance entre ces plans constituant le pore, peut être remplie par le gaz. Ces interactions donnent naissance à un potentiel qui est fonction de la pression relative, comme suit :

$$V/V_m = f(L - dA) = g(P/P_0) \quad (I.15)$$

f et g : fonctions implicites, dA : diamètre de la molécule de l'adsorbat, L : distance entre les noyaux des couches parallèles du pore, V : volume adsorbé dans les pores d'ouverture inférieure à (L-dA), V_m : volume maximum adsorbé dans les pores et qui correspondrait à P/P₀ = 0,99.

Ainsi, chaque valeur de (L-dA) correspond à une pression bien déterminée, permettant d'obtenir aisément une distribution de la taille des micropores à condition de respecter la limite d'utilisation où dA doit être comprise entre (0,35 et 1,34 Å).

3. Méthode t [58]

De Boer compare, aux mêmes pressions relatives, les volumes adsorbés sur l'échantillon à examiner aux épaisseurs t des couches adsorbées sur un échantillon de référence, connu en surface spécifique et de préférence de nature chimique identique (même chaleur d'adsorption).

e) Détermination d'une distribution de pores

Pour calculer la distribution de taille des pores, la méthode de Pierce peut être utilisée [59]. Cette méthode repose sur deux hypothèses. La première est que la loi de Kelvin est encore applicable à des capillaires extrêmement fins correspondant, à quelques dizaines de diamètres atomiques ; la seconde est que les pores sont cylindriques. La méthode de Pierce [59] a été modifiée, par Orr et Dalla Valle [60]. Cette méthode, comme la méthode de Barrett, Joyner Halenda [61] appelée méthode B.J.H., utilise la théorie de Weeler [62] de la condensation capillaire qui se produit dans les pores à une pression relative critique correspondant au rayon r_K. Ce modèle admet qu'une polycouche de film adsorbé de profondeur t existe sur les murs du pore ; quand la condensation ou l'évaporation se produit, ce film possède la même épaisseur t que si l'adsorption se produisait sur une surface non poreuse.

D'après la théorie DFT (Density Functional Theory), il faut considérer que l'isotherme d'adsorption que l'on obtient pour un échantillon est fonction d'isothermes de référence correspondant chacune à un modèle d'adsorption (exemple azote sur carbone, pores en fente de longueur infinie et de largeur h) ce qui se traduit par la relation suivante donnant le volume de gaz adsorbé V_{ads} :

$$V_{ads}(P, h) = \sum_{h_{min}}^{h_{max}} V_{ads}^{ref}(P, h) * g(h) \quad (I.16)$$

V_{ads}^{ref} est connu pour chaque taille h et dépend du gaz adsorbé utilisé, du solide adsorbant et de la forme des pores. Il existe des modèles pour des pores cylindriques ou en fentes, et le modèle utilisé pour les charbons actifs est le modèle des fentes (qui peut être en une dimension donc de longueur infinie ou, depuis peu de temps, en deux dimensions avec une longueur finie). Cette théorie permet donc de déterminer la distribution $g(h)$ attribuée à chaque taille de pore, dans le domaine des micropores aux mésopores.

I.1.6.2. Caractérisation chimique (Chimie de surface)

I.1.6.2.1. La neutralisation sélective ou titrage de Boehm

La méthode de neutralisation sélective, appelée titrage de Boehm [63 - 65], consiste à neutraliser les fonctions de surface oxygénées selon leur caractère acide avec des bases, en utilisant une gamme élargie de valeurs de pK_a de l'acide conjugué : une base ayant une valeur donnée de pK_a pour l'acide conjugué neutralisera seulement les fonctions de surface qui ont des valeurs de pK_a inférieures à celle-là. Les bases normalement utilisées sont des solutions de bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$), de carbonate de sodium (Na_2CO_3), d'hydroxyde de sodium ($NaOH$) ou d'éthoxyde de sodium ($NaOC_2H_5$). La méthode se base sur l'hypothèse que les fonctions présentes sur la surface du charbon se comporteront de façon semblable aux composés organiques en solution. Chaque base utilisée se comportera alors de façon sélective : l'utilisation de bases de différentes forces pour neutraliser les fonctions acides en surface permet de proposer une distribution de constantes d'acidité. Le $NaHCO_3$ titre seulement les fonctions carboxyliques, le Na_2CO_3 les fonctions carboxyliques et les lactones, le $NaOH$ titre les fonctions carboxyliques, lactones et phénoliques, et le $NaOC_2H_5$ titre les fonctions carboxyliques, lactones, phénoliques et carbonyles. La quantité de chaque fonction peut être alors estimée à partir des différences appropriées. L'acide chlorhydrique est utilisé pour déterminer la quantité des groupements avec caractère basique.

La détermination de la quantité des fonctions de surface par cette méthode a des inconvénients. Il y a plusieurs sources d'erreur : i) les temps d'équilibre sont longs, surtout pour les matériaux très microporeux ; ii) la proximité des fonctions voisines change les propriétés des groupes en raison de phénomènes de chélation ; et iii) la propre structure du charbon, surtout dans les bords des couches des graphènes change les propriétés des groupements par résonance [66]. On a ainsi vérifié des problèmes de reproductibilité surtout quand on utilise de faibles quantités d'échantillons. Un autre facteur important est que la quantité d'oxygène, déterminée par cette méthode de dosage, est généralement en dessous de la moitié de l'oxygène total déterminé par analyse élémentaire [67 - 69].

I.1.6.2.2. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les CA. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérive du pH [70] qui consiste à placer 50 cm³ de solution de NaCl 0,01 M en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,15 g d'échantillon de charbon à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48 h, et le pH final est alors déterminé. Le pH_{pzc} est le point où la courbe pH_{final} en fonction du pH_{initial} intercepte la ligne pH_{final} = pH_{initial}. Une méthode alternative plus précise consiste à utiliser des titrages massiques [71].

I.1.6.2.3. La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'utilisation de l'IRTF permet l'étude des fonctions de surface des CA par l'identification des fonctions présentes, issues des modifications résultantes des traitements effectués et des réactions de surface. Cependant, la méthode présente plusieurs inconvénients : i) le charbon est un matériau noir qui absorbe la plus grande partie de l'énergie ; ii) il y a une bande d'absorption complète dans toute la région du visible, en terminant dans la région de l'infrarouge [72]; et iii) l'interprétation des spectres reste délicate en raison d'une superposition des bandes d'absorption et d'une intensité du signal faible en raison du caractère de corps noir du charbon. De plus, l'identification par cette technique est aussi compliquée car il est irréaliste de considérer les fonctions de surface comme des groupements isolés, comme dans la chimie organique classique [73; 74]. Dans la majorité des travaux publiés, on trouve généralement trois bandes à $\approx 1750 \text{ cm}^{-1}$, $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ et une bande plus large centrée à 1250 cm^{-1} [73; 74]. La bande à 1750 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O dans les acides carboxyliques, anhydrides et lactones. La bande à 1250 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O dans les acides carboxyliques, anhydrides, phénols, lactones et éthers. La bande à 1600 cm^{-1} est attribuée aux fonctions carbonyle/quinone [73, 75], bien que certains auteurs l'associent aussi à la vibration d'élongation C=C dans des systèmes polyaromatiques [76].

I.2. Les colorants synthétiques

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes.

I.2.1. Généralités

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [77].

Tableau I. 1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [78].

I.2.2. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.2.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

a) Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [79-80]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques.

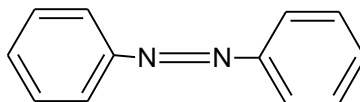


Schéma I.3 : squelette des colorants azoïques.

acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [80].

Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en oeuvre et sont très résistants à la biodégradation [78].

b) Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

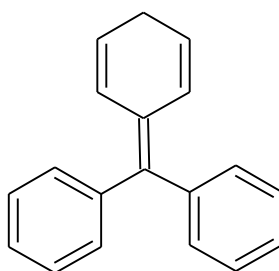


Schéma I.4 : squelette des colorants triphénylméthanés

c) Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [81 - 83].

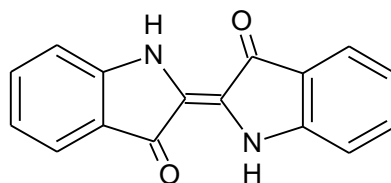


Schéma I.5 : squelette des colorants indigoïdes

d) Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [84; 85].

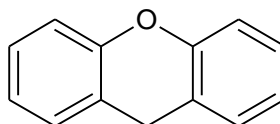


Schéma I.6 : squelette des colorants xanthènes

e) Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose. Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...).

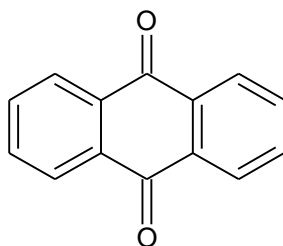


Schéma I.7: squelette des colorants anthraquinoniques

f) Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

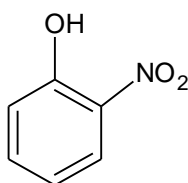


Schéma I.8 : squelette des colorants nitrés et nitrosés

I.2.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (voir tableau (I.1) [86]).

a) Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates permettant leur solubilisation dans l'eau, ils sont ainsi dénommés acides parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [86]. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes de colorants: azoïques et anthraquinoniques. Cette classe de colorants est importante pour les nuances. Il est nécessaire d'ajuster le pH du bain de teinture selon la nature du colorant.

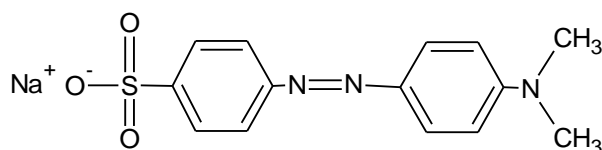


Schéma I.9 : structure développée de méthyle orange

b) Les colorants basiques ou cationiques

Sont des sels de composés organiques présentant des groupes amino ou imino, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. Ils appartiennent à des classes différentes telles que les azoïques.

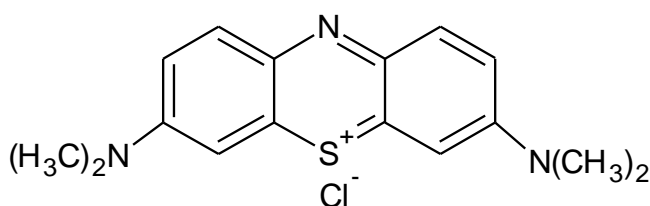


Schéma I.10 : structure développée de bleu de méthylène

c) Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphтол (copulant). Les précurseurs

de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

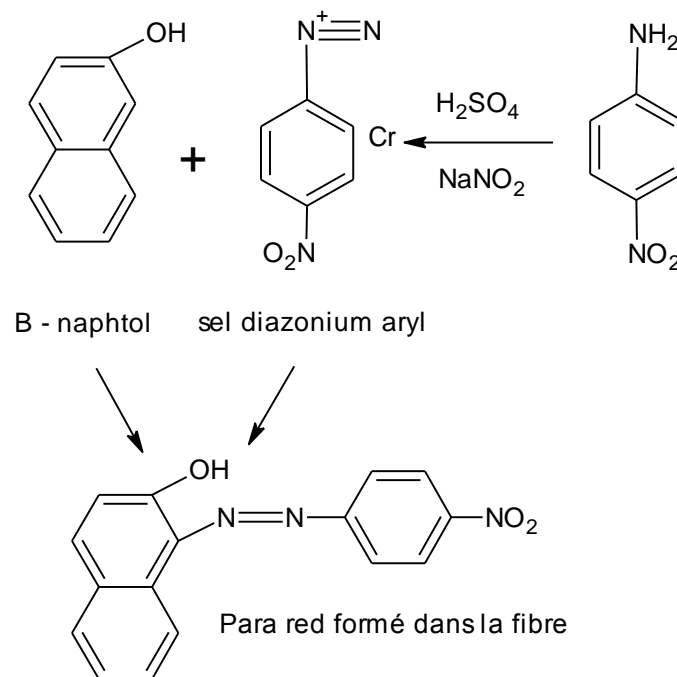


Schéma I.11 : formation des colorants développés ou azoïques insolubles

d) Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

e) Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

f) Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

g) Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

h) Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I.3. La pollution par les colorants

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t.an⁻¹ et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 %. Des études ont montré que plusieurs colorants azoïques sont toxiques et mutagènes et le traitement biologique de ces colorants semble présenter un intérêt scientifique majeur [4].

I.3.1. Toxicité des colorants synthétiques

I.3.3.1. Toxicité des colorants azoïques

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [87]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [79].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [88]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [79, 89 - 92].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [93] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [89]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique

(enzyme azo-reductase P450 [87]) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [89, 93].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [93], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

I.3.1.2. Toxicité des triphénylméthanes

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [90, 94]. Fernandes et al. [95], Rao [96] et Culp et al. [97] ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-diméthylé sont obtenus par voie bactérienne [98] ou levure [99,100]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [94]. Dans le cas du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [97]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [101]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [102]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

I.3.1.3. Toxicité des colorants Indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'oeil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatale, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë [103]. On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application [104]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [105 - 107]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée [108,109]. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [110] et une toxicité à court terme chez le porc [111].

I.3.1.4. Toxicité des colorants xanthènes

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes [112-117]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [118] et Hawkins et al. [119,120] quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour la troisième étape des larves de ces parasites. Le

plus récemment, les colorants xanthènes ont été montrés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [121].

Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photoxydation légère dépendante [122], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [123,124]. Dans ce mécanisme, une dose de sensibilisation légère d'ofa colorant xanthène est exposée à un montant suffisant de lumière d'une longueur d'onde appropriée pour obtenir une réaction phototoxique.

I.4. L'adsorption

I.4.1. Définition

C'est l'accumulation de substances à la surface d'une phase, L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

I.4.2. Types d'adsorption

a) L'adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique se produit lorsque l'adsorbat est retenu à la surface de l'adsorbant par l'intermédiaire de forces d'attraction de Van Der Waals. Ces interactions sont de faibles niveaux d'énergie (entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹) [125].

b) L'adsorption chimique ou chimisorption

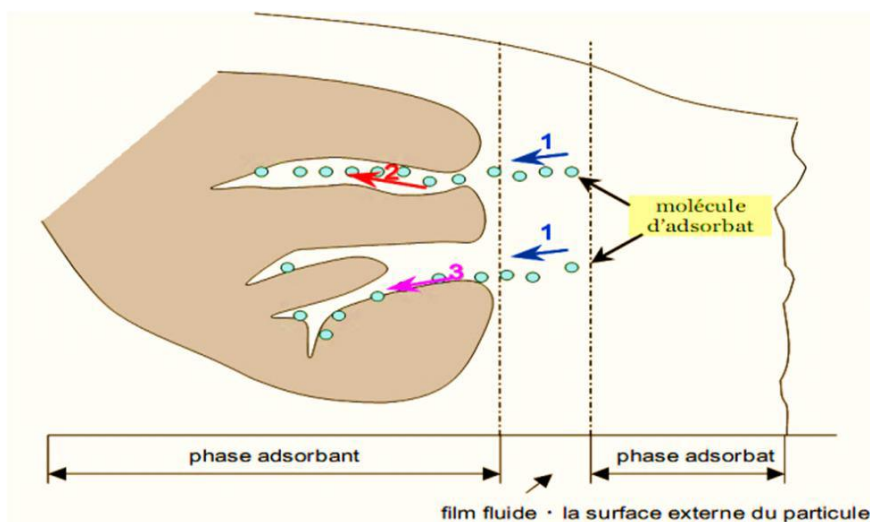
Pour qu'une molécule se chimisorbe à la surface d'un adsorbant, un transfert d'électrons doit obligatoirement avoir lieu entre ces deux entités. Ces interactions sont analogues à celles mises en jeu lors d'une réaction chimique et ont une énergie supérieure à 100 kJ.mol⁻¹; la chimisorption est donc un phénomène activé [126]. Voir le tableau (I.2).

Tableau I.2 : la comparaison entre le phénomène de physisorption et de chimisorption.

Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption basse (entre 5 et 40 kJ.mol ⁻¹)	Chaleur d'adsorption élevée (supérieure à 100 kJ.mol ⁻¹)
Faiblement spécifique	Hautement spécifique
Monocouche ou multicouche. Pas de dissociation des espèces adsorbées. Significative seulement à relativement basse température.	Uniquement monocouche. Peut entraîner une dissociation. Possible sur une large gamme de températures.
Rapide, non activée, réversible. Pas de transfert d'électrons bien qu'une polarisation de l'adsorbât soit possible.	Activée, peut être lente et irréversible. Transfert d'électrons conduisant à la formation de liaisons entre l'adsorbât et la surface.

I.4.3. Mécanismes d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure I.7) [127].



1. Diffusion externe ;
2. Diffusion interne dans la structure poreuse du solide;
3. Diffusion en surface.

Figure I.7 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain [127]

I.4.4. Interactions adsorbat-adsorbant

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

- liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;
- liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : interactions dipôle-dipôle, liaisons

hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués :

I.4.4.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des carbones activés. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives.

I.4.4.2. Adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbat, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

I.4.4.3. Adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes.

Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important.

I.4.4.4. Rétention hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches peuvent être distinguées :

- Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH [128]. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.
- D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition [129,130]. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau.

I.4.5. Les paramètres influençant l'adsorption

Ils peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention.

Nous pouvons citer :

I.4.5.1. Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [131].

I.4.5.2. Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [132]. Toutefois, pour les composés pour lesquels les interactions soluté charbon actif sont principalement de nature physique, le volume poreux, la surface spécifique et la taille des pores ont plus d'effet sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface du charbon actif.

I.4.5.3. Nature de l'adsorbat

L'adsorption d'un soluté sur charbon actif est fortement liée à la nature du soluté (taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'insaturation, solubilité). La taille de molécules (ou la masse molaire) de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration). Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions. Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est grande plus l'adsorption du composé est facile [133]. D'après la règle de Lundenius : "plus une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". La solubilité joue un rôle important, puisque plus elle est forte plus l'adsorption est facile [134].

I.4.5.4. Caractéristiques de l'adsorbant

La structure de l'adsorbant qui joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels à la surface du charbon actif.

Enfin, de nombreux auteurs ont montré que la granulométrie du charbon actif n'avait pas d'effet sur les équilibres d'adsorption [135]. Par contre, la taille des particules de charbon actif a un effet majeur sur la cinétique d'adsorption d'où l'importance du choix du temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

I.4.5.5. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...). Par traitement chimique des charbons actifs, Karanfil et Kilduff ont augmenté l'acidité de la surface ce qui s'est traduit par une augmentation de la polarité de la surface et donc par une diminution de l'adsorption des composés hydrophobes [136].

I.4.5.6. pH

Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable. Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption, pour les composés dont le pKa est voisin des pH étudiés, ce paramètre aura un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [131]. L'adsorption de composés organiques n'est pas modifiée par la présence de tampon dans le milieu.

I.4.5.7. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées, la température qui définit la nature de l'adsorption. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques. Quelques exemples sont présentés par Ramesh et al. [137] pour des adsorbants peu coûteux variés et des colorants divers. De très nombreux auteurs ont noté la diminution des capacités d'adsorption des composés organiques lorsque la température augmente. L'augmentation de la température conduite, en effet, d'une part à une augmentation des vitesses (notamment pour les étapes de diffusion), mais aussi à une désorption plus importante, ce qui se traduit globalement par une diminution des capacités d'adsorption.

I.4.6. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans

l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [138] :

$$Q_{ads}(mg/g) = \frac{(C_0 - C_e) * V (L)}{m(g)} \quad (I.17)$$

Q_{ads} : Capacité d'adsorption du support ($mg.g^{-1}$), C_0 : Concentration initiale du substrat ($mg.L^{-1}$) à $t=0$, C_e : Concentration du substrat ($mg.L^{-1}$) à l'instant t du processus d'adsorption, V : Volume de la solution (en litre), m : Masse du support (en g).

I.4.7. Isotherme d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes d'isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I.4.7.1. Classification des isothermes d'adsorption (phase liquide)

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.8 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

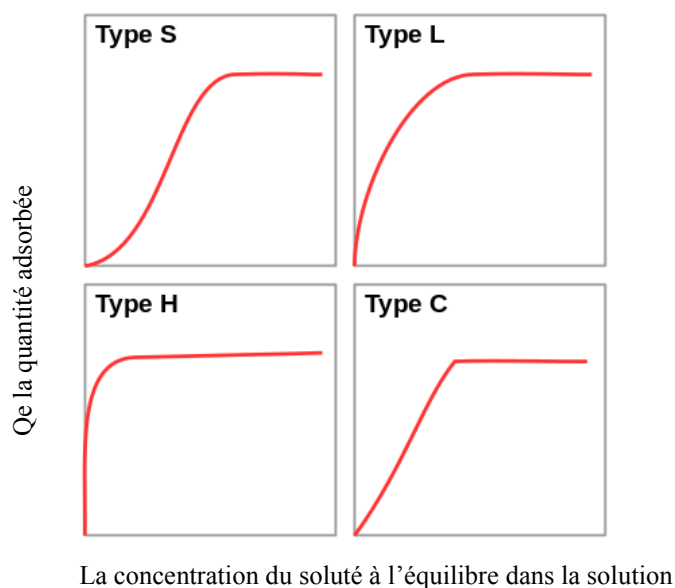


Figure I.8 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [139].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [139] :

Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.

Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.

L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.

Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

a) Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

b) Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules d'adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

c) Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

d) Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

I.4.7.2. Modeles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

a) Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [140]:

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- l'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [141,18]:

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{I.18})$$

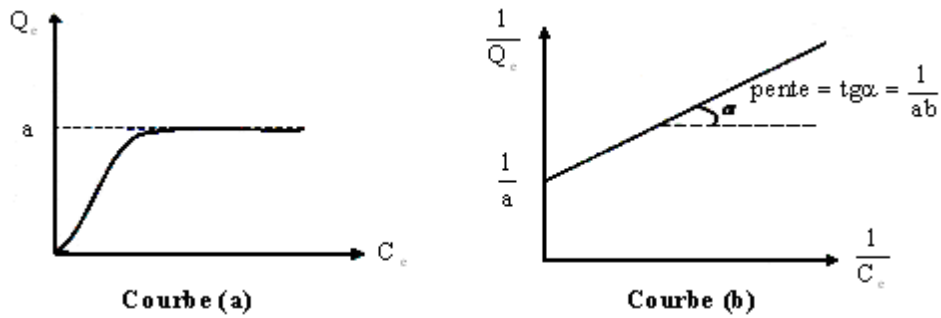
Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); a : Capacité d'adsorption à la saturation ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide); b : coefficient d'adsorption ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), c'est également constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant-adsorbat. $a \cdot b = K_L$: constante d'équilibre de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$).

La linéarisation de l'équation (18) conduit à l'équation suivante [142,143] :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{a} \quad (\text{I.19})$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (Figure I.9). Les valeurs des constantes a et b peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (b) de cette figure.

La valeur de a peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par $Q_e = f(C_e)$ qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).



a) Courbe expérimentale, b) Modélisation

Figure I.9 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir

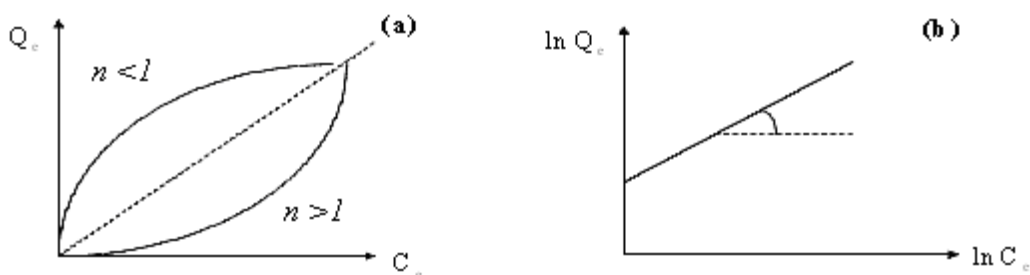
b) Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide (Figure I.10). Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante [138, 18, 142, 143, 144] :

$$Q_e = K_f C_e^n \quad (I.20)$$

Q_e étant la capacité d'adsorption en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ; k_f et n , constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Les deux paramètres de Freundlich K_f et n peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (I.20) pour donner :

$$\ln Q_e = \ln K_f + n \ln C_e \quad (I.21)$$



a) Courbe expérimentale b) Modélisation

Figure I.10: Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich

D'autres types d'isotherme d'adsorption sont aussi utilisés pour décrire le processus d'adsorption.

I.4.8. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption permettent l'étude de la vitesse de l'adsorption, de déterminer si elle est rapide ou bien lente et une courbe reliant le temps à la quantité d'adsorbat. Différents types de modèles sont utilisés pour simuler les cinétiques d'adsorption dans la littérature. Un article de revue [145] dans lequel est résumé l'état de l'art sur ces modèles permet d'en différencier deux types : les modèles d'adsorption réactionnels et diffusionnels.

I.4.8.1. Modèles d'adsorption réactionnels

a) pseudo premier ordre

Les modèles les plus courants utilisés pour simuler les cinétiques d'adsorption sont les modèles dits de pseudo premier ordre (Equation I.22) et les modèles de pseudo second ordre (Equation I.24) [146]

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (I.22)$$

Q_t : Quantité adsorbée à un temps t (mg/g), Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), k_1 : Constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}). L'intégration de l'équation (22) donne :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (I.23)$$

b) pseudo seconde ordre

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (I.24)$$

Q_t : Quantité adsorbée à un temps t (mg/g), Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), k_2 : Constante de vitesse d'adsorption ($\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$). L'intégration de l'équation (24) donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (I.25)$$

Ces deux modèles ont été développés pour l'étude de réactions chimiques et ne permettent pas de rendre compte des différentes variables et étapes mises en jeu lors de l'adsorption. L'utilisation des modèles de pseudo premier et pseudo second ordre peut être critiquée par le fait que les énergies d'adsorption de molécules organiques sur carbone active sont de l'ordre du kilo Joule ce qui montre un processus physique plus que chimique. Ainsi, un autre modèle basé sur la physisorption peut être utilisé : le modèle d'adsorption diffusionnel.

I.4.8.2. Modèles d'adsorption diffusionnels

Le processus d'adsorption peut être décrit en quatre étapes (Figure I.11). La première (1) est un transport de la phase liquide jusqu'à un film qui entoure le carbone activé. Cette première étape est rapide, elle est donc considérée comme négligeable au vu de la vitesse de diffusion des molécules dans le liquide. Une deuxième étape est la diffusion dans le film liquide entourant le carbone (2). Ensuite,

la diffusion se fait dans le carbone (3). Les molécules diffusent soit dans le volume soit à la surface des pores. Enfin l'étape finale d'adsorption (4) est réalisée sur un site actif du carbone activé.

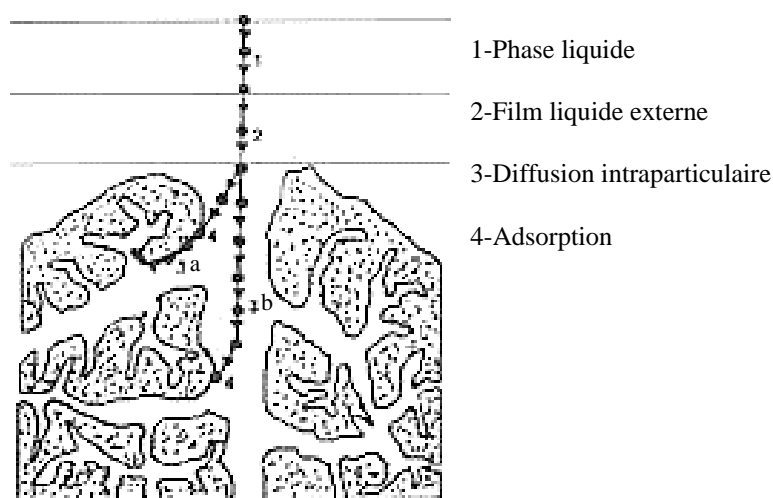


Figure I.11 : Etapes de diffusion lors du processus d'adsorption [147].

1. Eau non liée est très rapide (phase liquide), 2. Eau liée est rapide (film liquide externe),
3. Transport interne est lent (diffusion intraparticulaire), 3a. Diffusion dans le volume, 3b. Diffusion de surface, 4. Adsorption est très rapide.

a) Modèle de la diffusion intra-particule :

Un modèle cinétique développé par Weber et Morris (1963) [148] montre que la quantité adsorbée est proportionnelle à la racine carrée du temps (Equation I.26). Dans la littérature de nombreuses publications l'utilisent pour modéliser les cinétiques à des temps courts. C'est le cas de Li, K., Li, Y., Zheng, Z., 2010 [149] pour l'adsorption de p-nitroaniline sur tissu de carbone activé pendant 20 minutes par exemple. $Q_t = K_{int}t^{1/2} + I$ (I.26)

Q_t : Quantité adsorbée (mg/g), k_{int} : Coefficient de diffusion intraparticulaire mg/(g.s) , I : constante liée au film de diffusion (mg/g)

b) Modèle de diffusion dans le film liquide : L'équation est donnée dans [150] par :

$$\ln(1 - F) = -k_{fd} t \quad (I.27)$$

F : Fraction partielle à l'équilibre $F = (Q_t/Q_e)$, k_{fd} : Constante de vitesse.

k_{fd} est obtenu en traçant $-\ln(1-F)$ en fonction de t , si la courbe est une droite le processus d'adsorption est contrôlé par diffusion dans le film liquide.

c) Modèle d'Elovich :

L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes [151]. La forme linéaire

de cette équation donnée par Gupta et col (2006) [152]. Elle dépend de a et b, qui sont les coefficients d'Elovich, et qui représentent respectivement la vitesse initiale de sorption ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) et la constante de désorption (g.mg^{-1}).

$$Q_{t=} \left(\frac{1}{b}\right) \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{b}\right) \ln t_0 \quad (\text{I.28})$$

a: Le taux d'adsorption initiale en (mg/g min), $t_0 = 1/(a \times b)$ en min et $t \gg t_0$, b: Constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

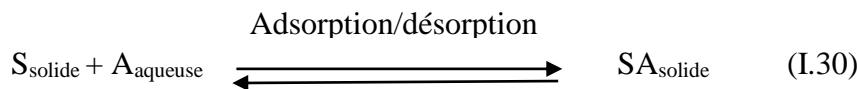
L'équation (I.27) peut également s'écrire :

$$Q_{t=} \left(\frac{1}{b}\right) \ln(ab) + \left(\frac{1}{b}\right) \ln t \quad (\text{I.29})$$

I.5. Paramètre thermodynamique

I.5.1. Mesure de l'enthalpie par la methode de Van't Hoff

La sorption d'un adsorbat sur un adsorbant peut être considérée comme un équilibre entre une réaction d'adsorption et une réaction de désorption qui peut être schématisé par l'équation (I.30):



S : site libre, A : adsorbat, SA : complexe site libre-adsorbat.

Une constante d'équilibre K peut alors être définie ainsi que la variation d'enthalpie libre ΔG . Cette dernière est définie par la différence entre d'enthalpie libre G des produits (ici G_{complexe}) avec l'enthalpie libre G des réactifs ($G_{\text{site libre}} + G_{\text{adsorbat}}$) et on a l'équation (I.31) :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + R \times T \times \ln \left(\frac{a_{SA}}{a_S a_A} \right) = \Delta G_T^0 + R \times T \times \ln(K) \quad (\text{I.31})$$

ΔG_T^0 : Variation d'enthalpie libre standard (J/mol), a : Activité (mol/L), a^0 : Activité dans les conditions standards (mol/L). A noter qu'en milieu dilué, l'activité est assimilée à la concentration.

A l'équilibre ΔG_T est nulle et ΔG_T^0 peut s'écrire (Equation I.32).

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln(K) \quad (\text{I.32})$$

ΔG_T^0 : Energie libre standard de Gibbs de la réaction (J/mol), R : Constante des gaz parfaits (J/(K.mol)), T : Température (K), K : Constante d'équilibre de la réaction, rapport entre la concentration adsorbée et la concentration en solution à l'équilibre.

I.5.1.1. Methode de Van't Hoff et adsorption sur carbone active

Les paramètres thermodynamiques, ΔH^0 et ΔS^0 sont déterminés à partir de l'équation (I.33) issue de l'équation (I.34) et des isothermes d'adsorption a différentes températures et leur modélisation [153].

Cette méthode est couramment appelée « méthode de Van't Hoff » dans la mesure où ΔH^0 et ΔS^0 peuvent être déterminés à partir d'un graphique de Van't Hoff reliant le logarithme népérien de la constante d'équilibre de l'adsorption avec l'inverse de la température, en supposant que ΔH^0 et ΔS^0 ne dépendent pas de la température dans le domaine de température considéré.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (I.33)$$

ΔH^0 : Variation d'enthalpie standard de la réaction (J/mol), ΔS^0 : Variation d'entropie standard de la réaction (J/(K.mol)).

$$\ln K = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (I.34)$$

Fontecha-Camara et col (2006) [154] rapporte la difficulté d'appliquer la méthode de Van't Hoff pour des adsorptions « anormales », c'est-à-dire pour des adsorptions apparemment endothermiques. Ce résultat peut provenir de la prédominance de la désolvation endothermique de la molécule organique par rapport au processus exothermique de l'adsorption. D'autres phénomènes pourraient être cachés comme par exemple la dissolution du solide qui participerait au caractère endothermique de l'adsorption.

D'autres auteurs qui étudient l'adsorption d'ions sur carbone activé [155] utilisent la méthode de Van't Hoff pour le calcul de ΔG^0 . La définition principale de la constante d'équilibre est donnée par [156,157] :

$$K_d = \frac{C_a}{C_e} \quad (I.35)$$

K_d : Le coefficient de distribution, C_a : La concentration adsorbée à l'équilibre (mg/L), C_e : La concentration résiduelle dans la solution (mg/L).

K_d est calculé à partir des concentrations mesurées par les relations :

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)}{m_{CA}} \times V \quad (I.36)$$

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \quad (I.37)$$

$$K_d = \frac{(Q_{ads} - m_{adsorbant})}{C_e \times V} \quad (I.38)$$

Q_{ads} : La quantité adsorbée (mg/g), C_0 : La concentration initiale (mg/L), $m_{adsorbant}$: La masse de carbone (mg), V : Le volume de solution (L).

I.6. Les techniques d'éliminations des polluants

Les traitements physico-chimiques communs (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) sont couramment utilisés pour les effluents industriels [4]. Parmi les procédés utilisés afin d'éliminer les polluants émergents, on distingue les procédés de séparation membranaires (la filtration et l'osmose

inverse), les procédés d'adsorption sur charbon actif, l'ozonation, l'irradiation par UV et les procédés d'oxydation avancée (UV/H₂O₂, O₃/UV, Fenton...).

de nombreuses études ont montré que l'adsorption sur les charbons actifs représente également une méthode très efficace et simple utilisée pour éliminer divers polluants dans l'eau tels que les métaux lourds [158-159], les colorants [160-161], les pesticides [162-163] et les produits pharmaceutiques [164]. Le carbone activé est l'adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées. Ce matériau est obtenu à partir de différentes ressources riches en carbone, comme le bois, la noix de coco, la houille, le lignite ou encore la tourbe. Sa chimie de surface et ses remarquables propriétés d'adsorption lui permet de trouver des applications dans différents domaines tel que la décoloration et la purification des liquides, la récupération des solvants, l'adsorption des polluants ou encore la séparation des gaz.

CHAPITRE II

Préparation des carbones activés

(biochars) par activation

phosphorique et

caractérisation de la chimie de

surface et de la texture

poreuse

II.1. Préparation des carbones activés

II.1.1. Mode de préparation

Le roseau commun (*Phragmites australis*), récolté dans la localité de Sed el Ksob (région de M'sila, Algérie), a été utilisé comme matière première pour la fabrication des biochars. Il a été écrasé manuellement dans un mortier et tamisé afin d'obtenir des particules de diamètre inférieur à 800 μm qui ont été lavées plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les impuretés, et séchées dans une étuve à 50 °C pendant 48 h. Ce granulats (20 g) a été imprégné par une masse donnée d'acide phosphorique (H_3PO_4 85%, $d=1,685$) en solution aqueuse (60 mL) pendant 4 h à 20 °C (les suspensions ont été préalablement traitées par une sonde à ultrasons [40 kHz] pendant 10 min) pour former une barbotine. Les rapports d'imprégnation ont été variés dans la gamme suivante : $X_p= 30 \%$, 60 %, 100 % et 150 %, X_p exprimé en masse étant 100 fois le rapport de la masse de H_3PO_4 sur la masse de précurseur $100 \times (m_{\text{H}_3\text{PO}_4} [\text{g}]/m_{\text{Roseau}} [\text{g}])$, et ce, afin d'obtenir des biochars de porosité variable. Puis, les suspensions ont été évaporées dans une étuve à 110 °C pendant 24 h. Les échantillons imprégnés et secs ont ensuite été activés pendant 2 h à 450 °C dans un four à calcination (Carbolite) de type AAF 11/3 (vitesse de chauffage : 17 °C \cdot min⁻¹). En effet, des études antérieures [165, 166, 167 et 168] ont montré que les biochars issus de biomasse peuvent être préparés dans l'intervalle de température 450-500 °C.

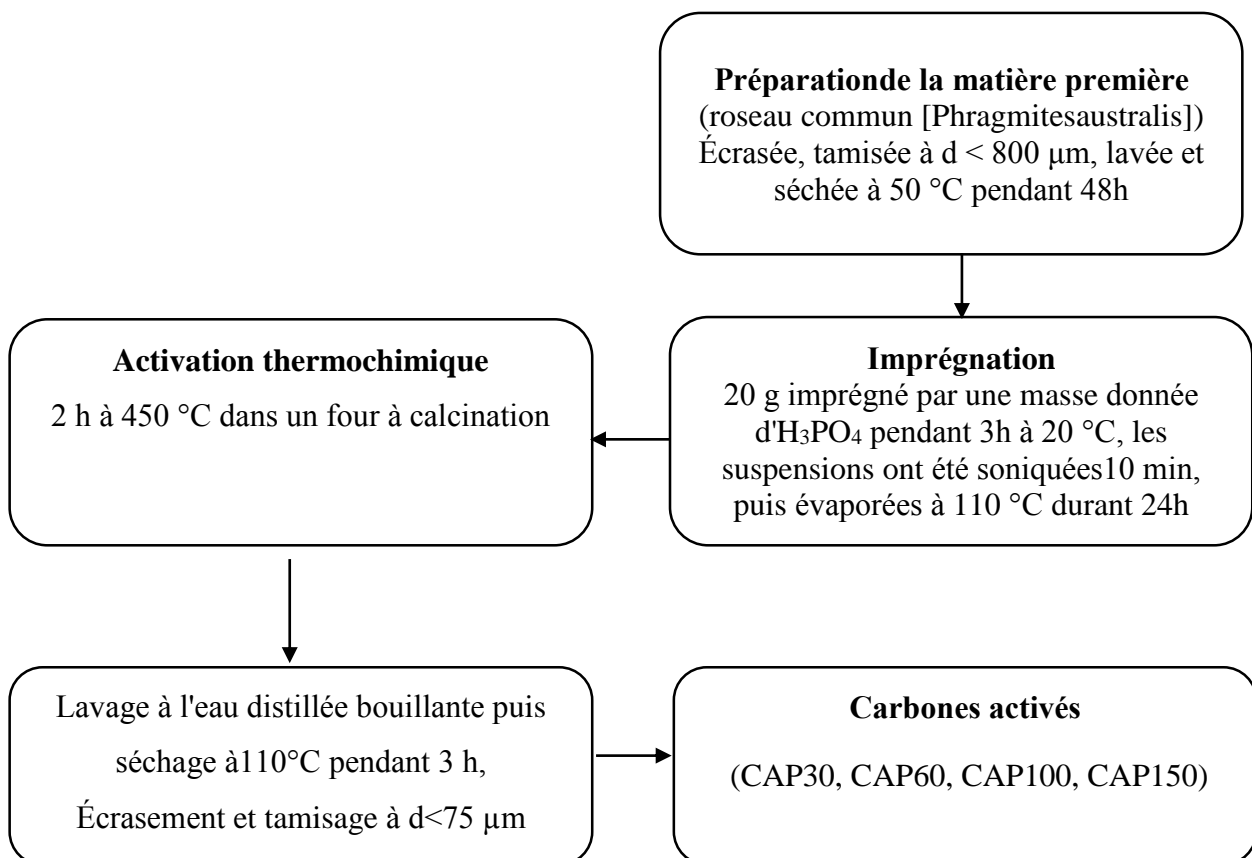


Schéma II.1 : Diagramme schématisant le processus de production des carbones activés (CAPs).

Les résidus d'acide phosphorique ont été éliminés des biochars par lavage à l'eau distillée bouillante dans un entonnoir en verre fritté. Le lavage est effectué jusqu'à ce que les ions de phosphate ne soient plus détectés dans l'eau en utilisant un test au nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Après séchage à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h, les matériaux récupérés ont été écrasés et tamisés pour obtenir des particules de diamètre $<75 \text{ }\mu\text{m}$ (Schéma II.1). Les biochars (CAPs) préparés avec $X_p = 30 \%$, 60% , 100% et 150% ont été respectivement nommés CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150.

II.1.2. Rendement de production et perte de masse « burn-off »

Les rendements d'activation thermochimique des carbones activés produits sont situés dans la gamme $59,6\text{-}26,5 \%$ (Tableau II.1). Ces rendements indiquent que la décomposition du précurseur est très importante suite à l'augmentation du rapport d'imprégnation en acide phosphorique (X_p). La diminution du rendement de $59,6 \%$ ($40,4 \%$ par « burn-off ») à $26,5 \%$ ($73,5 \%$ par « burn-off ») avec l'augmentation du rapport d'imprégnation de 30% à 150% est attribuée à l'augmentation de la combustion du carbone par l'excès de H_3PO_4 qui conduit à un élargissement des micropores en mésopores. La surface des matériaux déterminée par adsorption de BM (S_{BM}) augmente avec l'augmentation du « burn-off » (S_{BM} est une fonction croissante de la perte de masse) (Figure II.1).

Tableau II.1 Rendement de production et perte de masse « burn-off » de l'activation chimique des carbones activés (CAPs) en fonction du rapport d'imprégnation en acide phosphorique (X_p).

Rapport d'imprégnation de H_3PO_4 X_p (en masse%)	Rendement de production de carbones activés (%)	Perte de masse ou « burn off » (%)
30	59,6	40,4
60	44,5	55,5
100	39	61
150	26,5	73,5

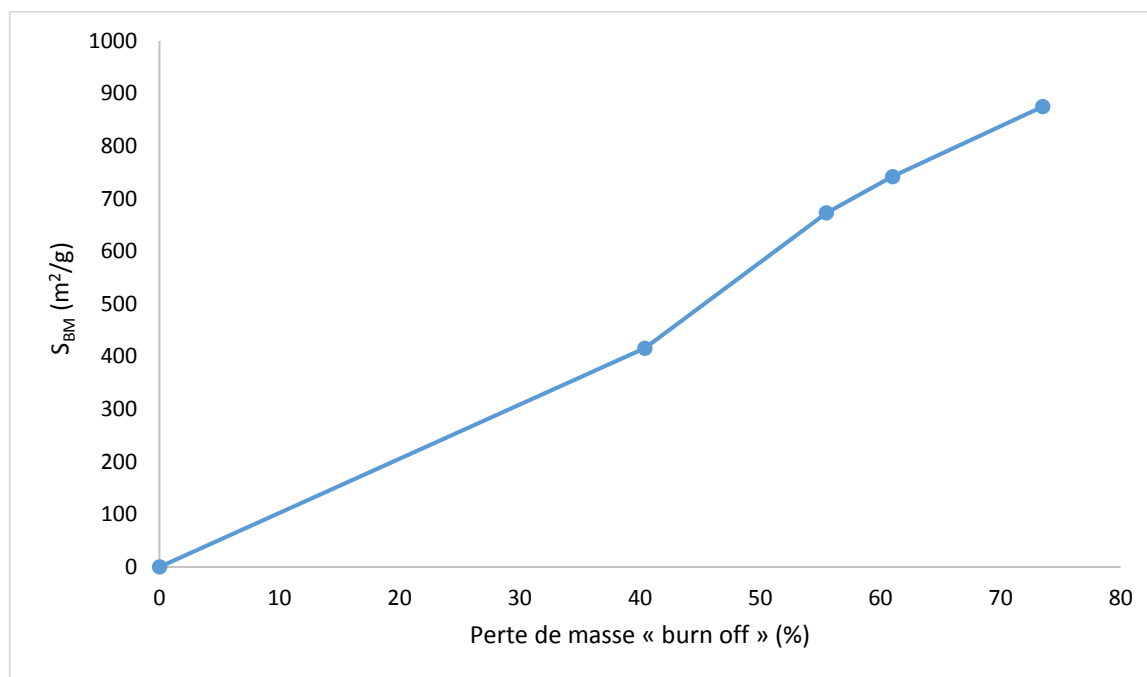


Figure II.1 : Evolution de la surface des carbones activés déterminée par adsorption du bleu de méthylène (S_{BM}) en fonction de la perte de masse « burn off ».

II.2. Caractérisation des carbones activés

II.2.1. Caractérisation de la chimie de surface des carbones activés

II.2.1.1. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) des adsorbants

Le pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) de chacun des adsorbants (CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150) a été déterminé comme suit. Des solutions 0,01 M de NaCl (50 mL) placées dans des erlenmeyers distincts ont été ajustées respectivement aux pH de 2, 4, 6, 8, 10 et 12, par ajout de HCl 0,1 M ou de NaOH 0,1 M. Ensuite 0,15 g d'adsorbant (CAP) a été ajouté à chaque solution et agité pendant 48 h à 25 °C. Le pH final de chaque solution a ensuite été déterminé. Par détermination graphique, le pH_{PZC} est le point où la courbe pH_{final} en fonction de $pH_{initial}$ intercepte la ligne droite $pH_{final} = pH_{initial}$ [169] (Figure II.2).

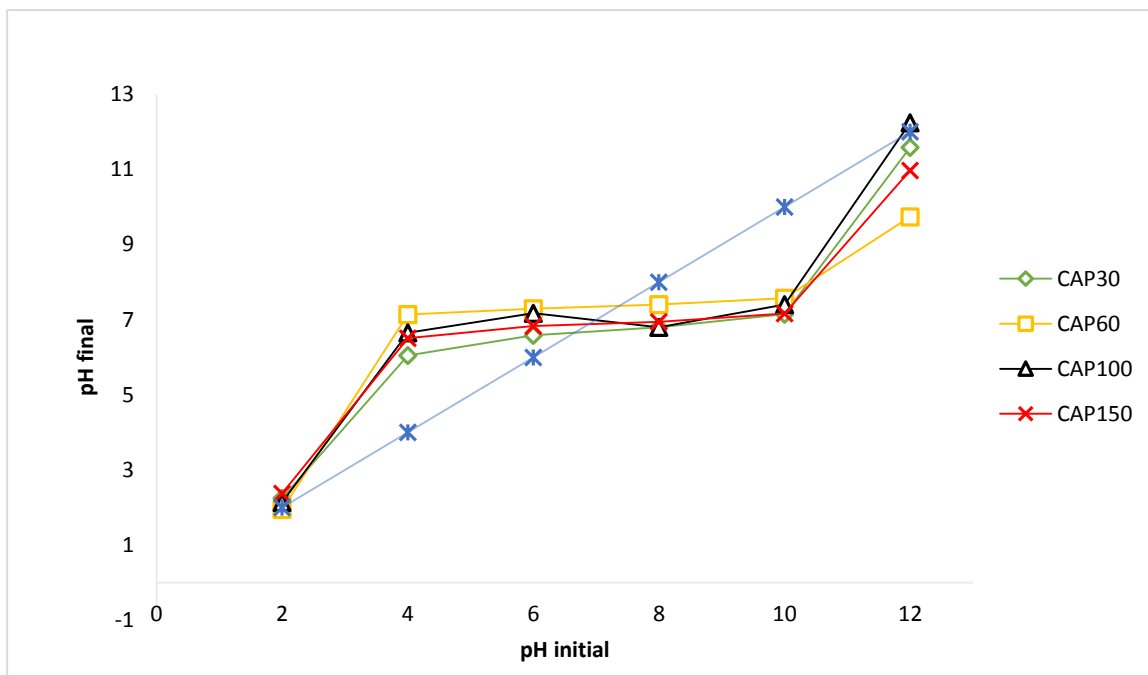


Figure II.2 : Évolution du pH final en fonction du pH initial (détermination du pH_{PZC}).

Les valeurs de point de charge nulle (pH_{PZC}) des adsorbants sont présentées dans le (Tableau II.2). L'adsorption des cations sur tous les adsorbants sera favorable aux valeurs de pH supérieures au pH_{PZC} , alors que l'adsorption des anions sera favorisée aux valeurs de pH inférieures au pH_{PZC} [170]. Ceci s'explique par le fait qu'à un pH de milieu inférieur au pH_{PZC} , la surface du carbone activé est protonée (acide), elle est chargée positivement. En revanche, à un pH de milieu supérieur au pH_{PZC} , la surface de carbone activé est déprotonée (basique) : elle est chargée négativement.

Suite à l'activation chimique, le pH_{PZC} augmente progressivement et proportionnellement au taux d'activation respectivement de 5,8 (roseau commun brut) à 6,66, 7,35, 6,93 et 6,86 pour CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 (Tableau II.2) et (Figure II.2).

II.2.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de déterminer l'effet d'imprégnation d'acide phosphorique sur la perte de masse, les échantillons des CAPs ont été caractérisés par ATG en utilisant un thermogravimètre, de marque SETARAM. 50 mg d'échantillon ont été chauffés de 31 à 1033 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C·min⁻¹ sous un débit d'azote constant. Les courbes d'ATG des CAPs (Figures II.3 et II.4) montrent une première perte de masse au-dessous de 200 °C, attribuée à l'élimination de l'eau liée (eau physisorbée dans les microspores et les mésopores). Cette perte de masse est respectivement égale à 15,47 %, 17,34 % et 19,06 % pour un rapport d'imprégnation égal à 30 %, 60 %, et 100 %. Elle atteint 15,79 % pour

le carbone activé CAP150 confirmant que ce dernier est moins hydrophile, car il contient moins de groupes oxygénés de surface par rapport à CAP60 et CAP100 et plus de groupes basiques de surface par rapport à CAP30, CAP60 et CAP100 (Tableau II.2). La deuxième faible perte de masse mesurée sur le plateau entre 200 et 600 °C peut être interprétée en termes de décomposition des groupes oxygénés de surface. Les pertes de masse correspondantes sont respectivement égales à 7,56 %, 9,89 % et 8,14 % pour les carbones activés CAP30, CAP60 et CAP100. La faible perte de masse de 7,71 % mesurée dans la même plage de température pour le carbone activé CAP150 est en accord avec la faible quantité de groupes fonctionnels oxygénés déterminée sur ce carbone activé (0,013 meq·g⁻¹) et la teneur la plus grande en groupes basiques (Tableau II.2).

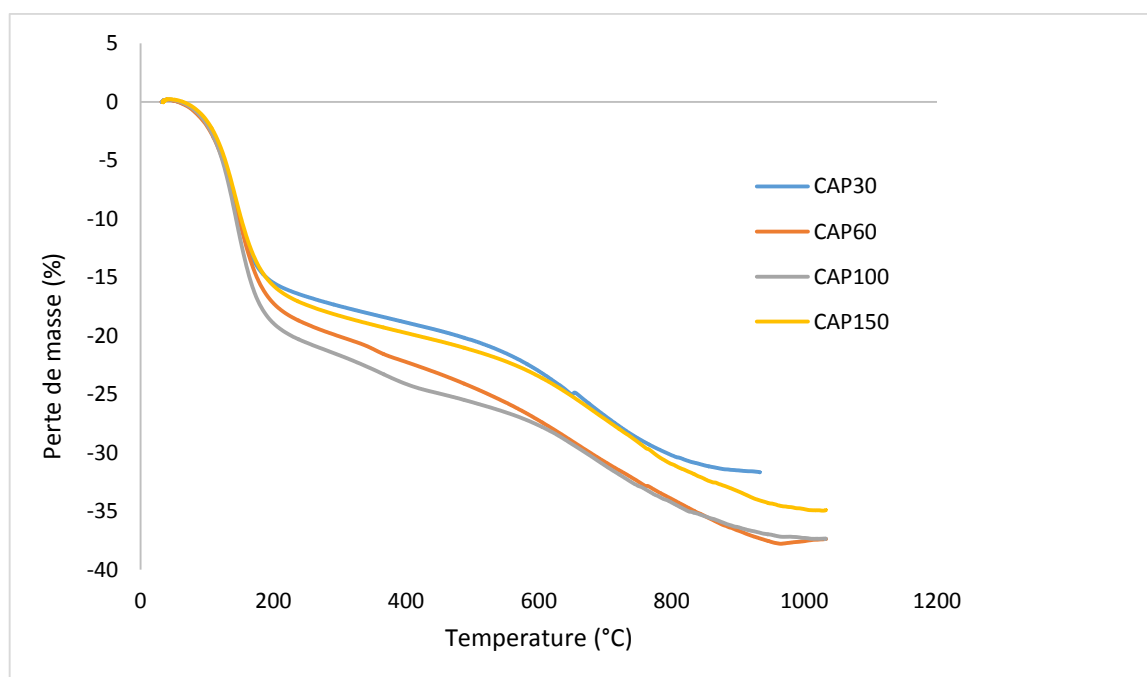


Figure II.3 : Analyses thermogravimétriques des carbones activés préparés.

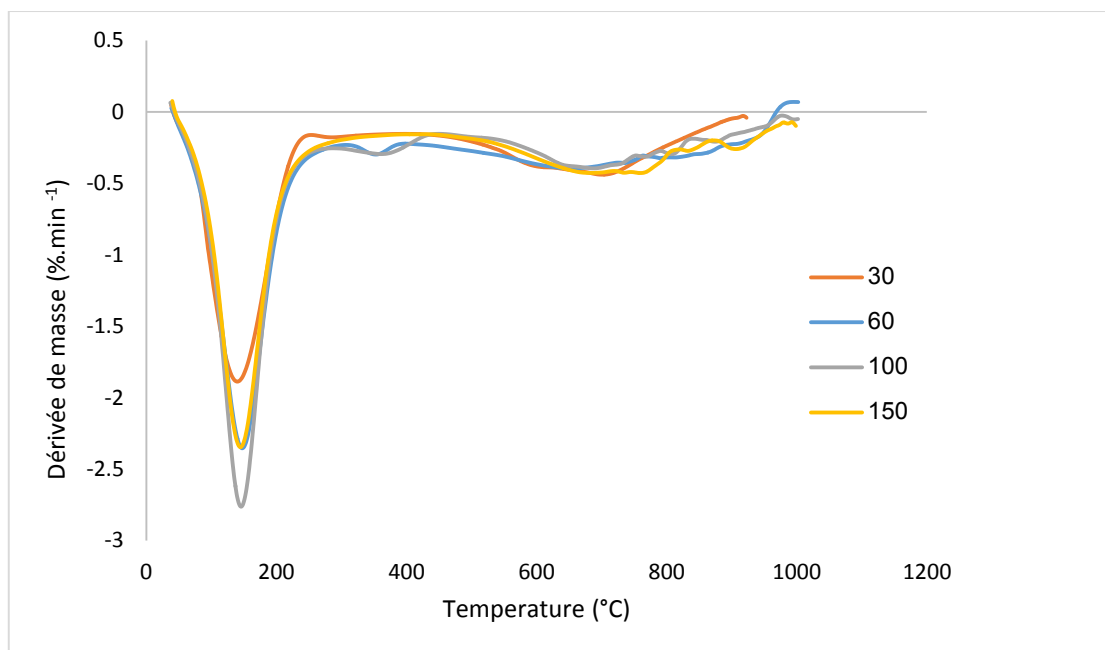


Figure II.4 : Analyses thermogravimétriques Différentielle (DTG) des carbones activés préparés.

II.2.1.3. Neutralisation sélective "titrage de Boehm" (détermination des groupements fonctionnels de surface)

Un poids de 0,15 g de chaque échantillon a été mélangé avec 50 mL d'une solution aqueuse de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de réactif (NaOH, ou Na_2CO_3 , ou NaHCO_3 , ou HCl). Dans le cas de NaOC_2H_5 , seulement 0,1 g de carbone activé a été ajouté dans 50 mL de solution d'éthanol de concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les dispersions ont été agitées pendant 48 h avec une vitesse de 300 tour/min à 25 °C. Par la suite, elles ont été filtrées sur des filtres en microfibre de verre de diamètre $<1 \mu\text{m}$. Pour déterminer les teneurs en groupes oxygénés et en groupes basiques, des titrages en retour du filtrat (30 mL) ont été réalisés respectivement avec une solution de HCl ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et de NaOH ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA pH210).

D'après le Tableau (II.2), le pourcentage en groupes fonctionnels oxygénés dans l'adsorbant préparé chimiquement augmente avec l'augmentation de la concentration en agent d'imprégnation. Pour CAP30, CAP60 et CAP100, les pourcentages en groupes fonctionnels oxygénés sont respectivement de 7,56 %, 9,89 % et 8,14 % tandis que pour CAP150, la valeur est de 7,71 %. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues pour l'activation phosphorique de marc de café [21]. En effet, la génération de groupes fonctionnels oxygénés ou sulfurés sur une surface adsorbante peut augmenter les propriétés d'adsorption en augmentant le nombre de sites [21, 171, 172].

Les titrages de « Boehm » des CAPs obtenus à partir des rapports d'imprégnation 30 %, 60 %, 100 % et 150 % (Tableau II.2) montrent moins de groupes basiques que de groupes acides (des groupes carboxyliques et phénoliques), ce qui confirme leurs caractères légèrement acides.

L'augmentation du rapport d'imprégnation jusqu'à 150 % en masse produit une augmentation légère de la teneur en groupes phénoliques. Ainsi, le carbone activé CAP150 est plus riche en groupes basiques de surface. Ce carbone activé est moins acide ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,86$) que le carbone activé fabriqué avec un rapport d'imprégnation plus faible (c'est-à-dire CAP30). D'autre part, l'augmentation du rapport d'imprégnation à 150 % conduit à une teneur nulle en groupes lactones et une valeur nulle de la teneur en groupes carbonyles (Tableau II.2).

Tableau II.2 Caractéristiques chimiques de surface des carbones activés préparés.

Caractéristiques de surface des carbones activés	carbones activés			
	CAP30	CAP60	CAP100	CAP150
Groupes carboxyliques ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,002	0,006	0,007	0,003
Groupes phénoliques ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,009	0,011	0,0105	0,0107
Groupes lactones ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	0	0	0	0
Groupes carbonyles ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	0	0	0	0
Groupes oxygénés totaux ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,011	0,017	0,0174	0,013
Groupes basiques totaux ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,0075	0,0037	0,007	0,008
pH_{PZC}	6,66	7,35	6,93	6,86
Groupes fonctionnels oxygénés (%)	7,6	9,9	8,1	7,7

II.2.1.4. Etudes par spectroscopie infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infrarouge a souvent été utilisée dans l'étude des surfaces, surtout dans l'objectif de déterminer les groupements superficiels ou l'acido-basicité de différents matériaux. Les spectres d'absorption d'infrarouge des carbones activés ont été saisis entre 400 et 4000 cm^{-1} , sur un spectrophotomètre IRTF. Les spectres infrarouges des carbones activés CAPs sont représentés sur la Figure II.5. Les bandes les plus intenses sont reportées dans le Tableau II.3.

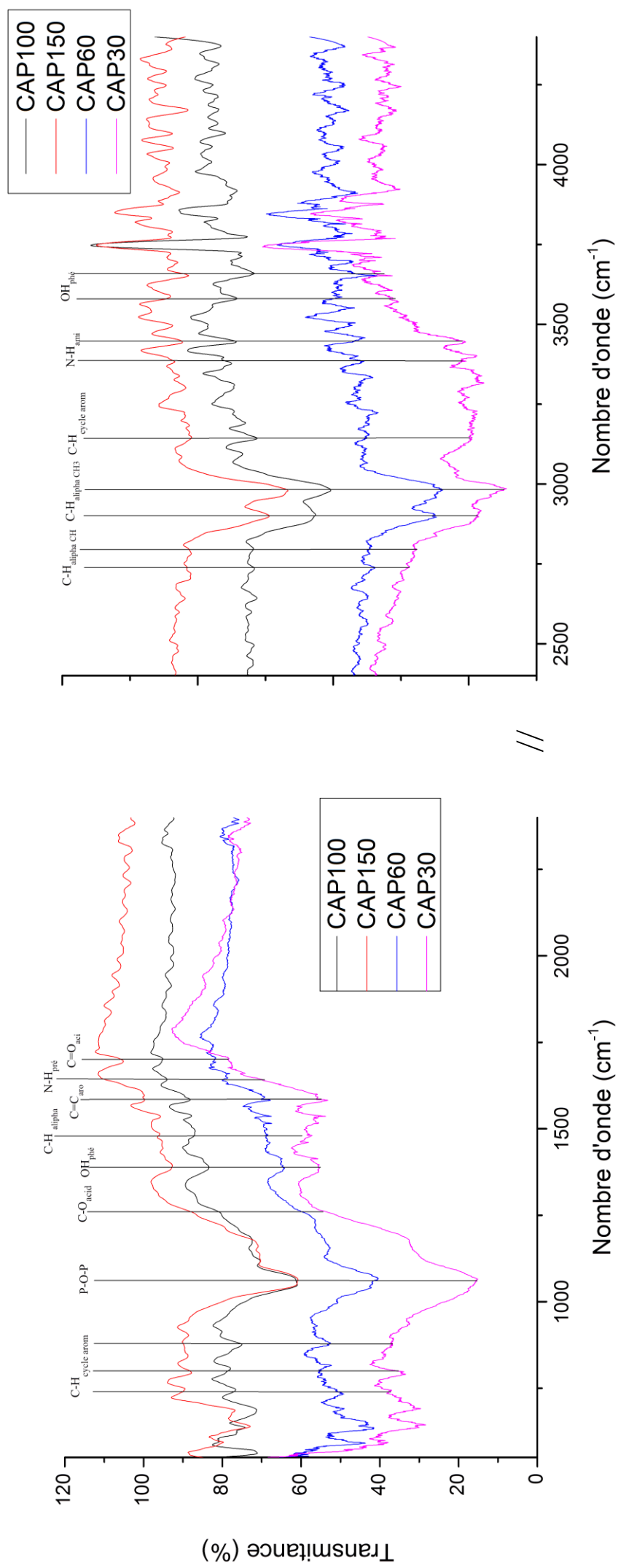


Figure II.5 : Spectres IR-TF du carbones après activation.

Tableau II.3 : Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF des CAPs étudiés.

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) déterminé	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) dans la bibliographie	Vibration de liaison	Groupement chimique
3658, 3581	3700-3400	v (O-H) libre	Acide, phénol ou alcool
1386	1420-1330	δ (O-H)	Phénol ou alcool
1701	1760-1700	v (C=O)	Acide
1254	1320-1210	v (C-O)	Acide
2905, 2868	2900-2880	v (C-H) _{as,s}	>CH- aliphatique
2971, 2992	2970-3000	v (C-H) _{as,s}	CH ₃
1450	1350-1480	δ (C-H)	Chaîne aliphatique
3093	3050-3100	v (C-H)	Double liaison
887, 846, 799, 690	700-900	γ(C-H)	Cycle aromatique tétra ou penta substitution
645	618	γ(C-OH)	Cycle aromatique
1584	1400-1600	v (C=C)	Cycle aromatique
3100	3010-3100	v (C-H)	Cycle aromatique
1742	1760	v (C=O)	Acide carboxylique
3544	3520	v (O-H)	Acide carboxylique
3310	2500-3300	v (C-H) v (C-OH)	Acide carboxylique Carboxyles, phénols, alcools
3387, 3447	3500-3300	v (N-H)	Amine primaire
1648	1590-1650	δ (N-H)	Amine primaire
épaule à 1017-1104	1000-1300	v (P-O-P ou P-O) ou v (C-O)	Composés phosphocarbonés, et les groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters
3223, 3491	3000-3500	v (O-H)	H ₂ O, P(OH) ₃ Composés phosphocarbonés
2474	2340-2500	v (O-H)	P-OH
2639	2600-2800	v (O-H)	H ₂ O, P-OH
1178	1173-1180	v (P=O)	Composés phosphocarbonés
937	940	v P=(OH) anti	Composés phosphocarbonés
594	573	δ (O-P-O)	Composés phosphocarbonés
1537	1500-1574	δ (H-OH)	Composés phosphocarbonés
3774, 3834, 3918	3733, 3867, 3917	O-H	OH [(vibrations de valence (élongation) «stretching»] dans les hydroxyles, acides et phénols)

v: élongation (stretching); δ: déformation «bending» (dans le plan); γ: déformation «bending» (hors du plan); s: symétriques; as: asymétriques.

Les bandes d'absorption à 3658 cm^{-1} et 3581 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation (stretching) de l'hydrogène des groupes hydroxyles (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau physisorbée sur les carbones activés (Figure II.5). La bande de déformation (bending) de OH soutenue à 1386 cm^{-1} de phénol ou alcool par l'existence des phénols par rapport aux groupes carboxyliques (Tableau II.2) [173 - 175].

Pour les groupements fonctionnels caractérise l'acide est le C=O de vibration d'élongation (stretching) apparente à $1701,42\text{ cm}^{-1}$ et C-O de vibration d'élongation (stretching) à $1254,80\text{ cm}^{-1}$ [176].

Les spectres de IRTF des carbones activés montrent des bandes d'absorption à 2905 et 2868 cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation des C-H asymétriques et symétriques, dans les groupes >CH- aliphatique d'autres bandes à 2971 cm^{-1} et 2992 cm^{-1} caractérisent des vibrations d'élongation asymétrique et symétrique du groupement méthyl libre. La bande à 1450 cm^{-1} est beaucoup plus faible caractérise la vibration de déformation de la chaîne aliphatique.

La bande d'absorption à 3093 cm^{-1} résultant principalement de vibration d'élongation (stretching) de C-H, dans la double liaison C=C.

Les bandes à 887 , 846 , 799 et 690 cm^{-1} sont dues au mode de déformation hors du plan de C-H dans des cycles aromatiques différemment substitués. La bande à 645 cm^{-1} est attribuée au mode de déformation hors du plan de C-OH dans des cycles aromatiques.

La bande à 1585 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la double liaison C=C et la bande à 3100 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation (stretching) de cycle aromatique. Les bandes à 1742 et 3544 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation (stretching) de C=O et de O-H, respectivement d'acide carboxylique et la bande à 3100 cm^{-1} est assignée aux vibrations d'élongation (stretching) de C-H et de C-OH de l'acide carboxylique, carboxyles, phénols et alcools.

La bande vers 1648 cm^{-1} est habituellement attribuée aux vibrations de déformation δ (N-H). Les bandes d'absorption à 3387 et 3447 cm^{-1} caractérisent la vibration d'élongation ν (N-H) d'amine primaire [177].

La bande ou l'épaule à $1017-1104\text{ cm}^{-1}$ est communément décrite dans les carbones activés, et elle a été attribuée à l'élongation de C-O dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers, ester et amide, mais cette bande est également caractéristique du phosphore et des composés phosphocarbonés présents dans les carbones activés préparés par l'acide phosphorique [178] L'intensité de quelques bandes augmente au fur et à mesure que le rapport d'acide phosphorique croit.

Selon Jocelyn et al (2000) les bandes à (3223 cm^{-1} et 3491 cm^{-1}), 2474 cm^{-1} et 2639 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation (stretching) de O-H des (H_2O , $\text{P}(\text{OH})_3$), de P-OH et de (H_2O , P-OH), respectivement [179].

La bande à 1178 cm⁻¹ résultant principalement aux vibrations d'élongation (stretching) de P=O dans les composés phosphocarbonés et la bande à 937 cm⁻¹ est assignée aux vibrations d'élongation de P=(OH) anti également dans les composés phosphocarbonés [179].

La bande vers 594 cm⁻¹ est habituellement attribuée aux vibrations de déformation (bending) de O-P-O des composés phosphocarbonés et la bande à 1537 cm⁻¹ est assignée aux vibrations de déformation (bending) de H-OH des composés phosphocarbonés également [179].

Les bandes 3774, 3834, 3918 cm⁻¹ est habituellement attribuée aux vibrations de valence (élongation) «stretching» de (O-H) dans les hydroxyles, acides et phénols.

Pour conclure, sur la caractérisation IRTF, les changements les plus importants introduits par l'augmentation du rapport d'imprégnation de roseau commun de 30% à 150% sont le développement des vibrations C-H aliphatique et CH cycle aromatique (à cause de la perte d'oxygène à la surface du carbone activé) aussi bien qu'à l'augmentation de la teneur en groupe phosphoré à ~1100 cm⁻¹ et en groupe carbonyle (C=O de l'acide) à ~1700 cm⁻¹.

II.2.2. Caractérisation de la texture poreuse des carbones activés

II.2.2.1. Caractérisation par adsorption de bleu de méthylène

L'adsorption a été étudiée en batch dans des erlenmeyers agités à 300 tr/min à température ambiante (25°C) et au pH du milieu réactionnel égal à 6. Après la séparation de la phase liquide et de l'adsorbant par filtration à l'aide de filtres en microfibrilles de verre (pores de 1µm), l'évolution de la concentration des filtrats a été suivie à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible de type Shimadzu UV-2401 PC à la longueur d'onde 665 nm (Tableau II.4). Le calcul de la quantité adsorbée est donné par l'équation suivante :

$$Q_e(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e) * V (\text{L})}{m(\text{g})} \quad (\text{II.1})$$

où C₀ et C_e sont respectivement les concentrations initiales et à l'équilibre en mg/L, m est la masse de l'adsorbant en gramme et V le volume de soluté en litre [180].

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues pour une quantité des carbones activés de 0,05 g en faisant varier la concentration en BM entre 50 et 1000 mg·L⁻¹. Les isothermes d'adsorption ont été étudiées dans des erlenmeyers fermés contenant 50 mL de solution en BM à 25 °C, sous une agitation de 300 tr/min à pH 6. Le temps de contact a été fixé à 24 h pour s'assurer de l'établissement d'un équilibre d'adsorption. La quantité de BM adsorbée à l'équilibre (Q_e), exprimé en mg·g⁻¹, a été calculée par l'équation (II.1).

En raison de sa taille (1,43 x 0,1 x 0,40 nm³), le colorant cationique bleu de méthylène est couramment utilisé pour sonder le volume mésoporeux des carbones activés par des expériences d'adsorption [181]. L'indice du bleu de méthylène des carbones activés donne aussi des informations

sur les surfaces des mésopores (surfaces externes) accessibles pour les molécules de taille moyenne. Des isothermes d'adsorption du BM ont été simulées par le modèle de Langmuir en utilisant l'équation linéaire de Langmuir :

$$C_e/Q_e = 1/(k_L \cdot Q_m) + C_e/Q_m \quad (\text{II.2})$$

où k_L (L/mg) est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir pour le couple soluté/adsorbat et Q_m (mg·g⁻¹) est la quantité maximale adsorbée. La quantité maximale de BM adsorbé permet l'estimation de l'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM (S_{BM}) à partir de l'équation :

$$S_{BM} = Q_m \times A_{BM} \times (6,02 \times 10^{23})/M_{BM} \quad (\text{II.3})$$

avec une surface moléculaire du BM (A_{BM}) de 1,30 nm² et une masse molaire (M_{BM}) de 319,85 g·mol⁻¹ [182].

Les valeurs des surfaces spécifiques (S_{BM}) [183] déterminées à partir des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sont respectivement : 416, 673, 742 et 875 m²·g⁻¹, pour CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150. La surface spécifique des adsorbants augmente avec l'augmentation du rapport d'activation chimique (Tableau II.4). Les surfaces spécifiques des matériaux étudiés ont été comparées à celles d'autres matériaux issus de la bibliographie (Tableau II.5). Il a été observé que les CAP 60 %, CAP100 % et CAP150 % présentent des surfaces spécifiques beaucoup plus élevées que celles d'autres adsorbants citées dans le Tableau II.5.

Tableau II.4 : Paramètres de Langmuir des isothermes d'adsorption du BM sur les CAPs et l'aire de la surface couverte.

Paramètre	Échantillon			
	CAP 30	CAP 60	CAP 100	CAP 150
Carbones activés				
Q_m (mg/g)	170.0680	274.7252	303.0303	357.1428
K_L (L/mg)	0.3132	0.9578	1.1340	5.8734
R^2	0.9977	0.9964	0.9963	0.9826
R_L	0.06	0.0204	0.0173	0.0033
ΔG (KJ/mol)	-14.24590	-17.01644	-17.43483	-21.51169
Surface spécifique S_{BM} (m ² /g)	416	673	742	875

Les isothermes d'adsorption du BM sur les carbones activés (CAPs) sont de type «L» Figure II.6 sans plateau strict de saturation, mais il est souvent difficile de déterminer à quel sous groupe (avec ou sans plateau strict de saturation) appartient une isotherme «L» à partir de données expérimentales. Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave (Figure II.6). Ceci suggère une saturation progressive du solide.

La capacité d'adsorption du BM augmente régulièrement avec le rapport d'acide phosphorique utilisé pour l'imprégnation (Tableau II.4). Les capacités différentes d'adsorption peuvent être attribuées aux différentes textures de ces adsorbants. Le CAP150 montre une capacité d'adsorption deux fois plus grande du BM ($\sim 875 \text{ mg.g}^{-1}$) que CAP30 ($\sim 416 \text{ mg.g}^{-1}$). Un bon accord des isothermes du BM est obtenu avec les équations de langmuir ($R^2 \geq 0,99$) (Tableau II.4). Le tableau II.4 présente pour le modèle de langmuir, le paramètre thermodynamique de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) à la température 25 °C calculé pour les différents carbones activés CAPs. Les valeurs négatives pour les carbones activés étudiés CAPs indiquent la nature spontanée et thermodynamiquement favorable de l'adsorption de BM sur les CAPs. Les valeurs de R_L sont respectivement 0.06 ; 0.0204 ; 0.0173 ; 0.0033 pour CAP30 ; CAP60; CAP100 et CAP150. Ces valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1 ce qui indique que l'adsorption du BM sur les carbones activés (CAPs) est favorable. Les valeurs de la constante de langmuir K_L sont indicatives d'une force d'interaction entre la surface du carbone activé et le bleu de méthylène qui augmente dans l'ordre CAP150>CAP100>CAP60>CAP30. Ce résultat se traduit par l'existence d'un genou plus prononcé sur les isothermes alors que la force d'interaction est plus élevée.

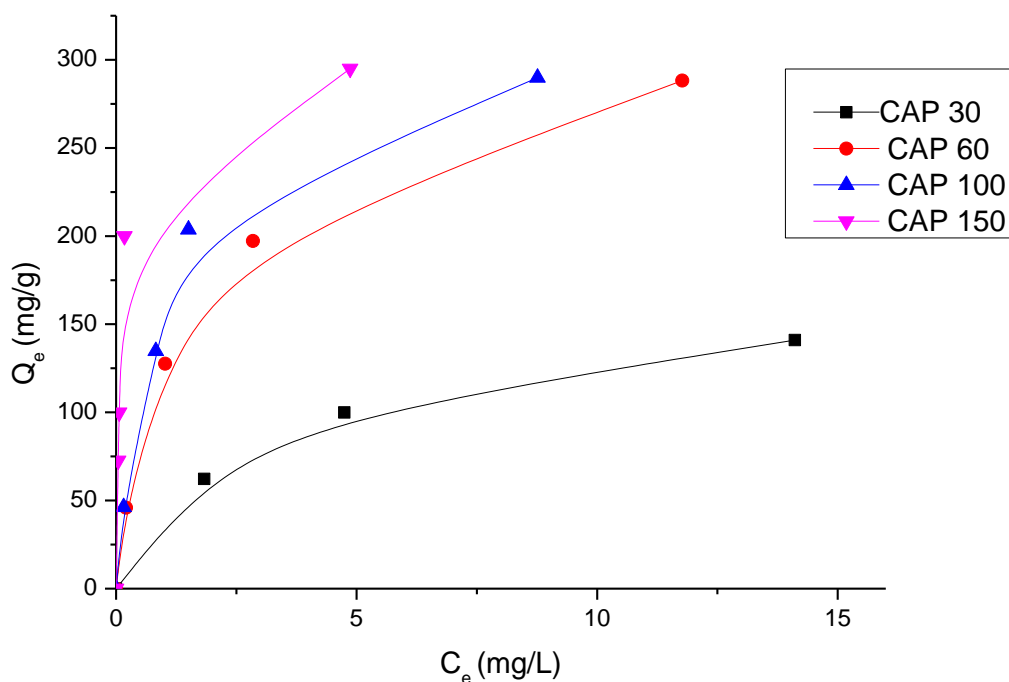


Figure II.6 : Isothermes d'adsorption du BM sur les carbones activés (CAPs).

Tableau II.5: Comparaison des surfaces spécifiques déterminées par adsorption de S_{BM} avec celles de la littérature.

Adsorbants	S_{BM} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Références
CAP30 CAP60	264 357	[21]
L'os de taille (mm) : 0,25-0,5 0,5-0,8 0,8-1	119 116 113	[184]
Bioadsorbant issu de déchets agricoles de <i>Cucumeropsismannii</i> Naudin	252	[185]
Carbones activés issus de deux variétés d'acacia (<i>auriculiformis</i> et <i>mangium</i>) (CA-A1-400)	528	[186]
CAP30 CAP60 CAP100 CAP150	416 673 742 875	Présente étude

S_{BM} : surface spécifique déterminée par adsorption de bleu de méthylène.

II.2.2.2. Détermination de l'indice de l'iode

L'indice d'iode donne des informations sur les surfaces des micropores (surfaces internes) accessibles pour les molécules de petite taille et les métaux. Dans un erlenmeyer de 250 mL, 0,2 g de carbone activé sec est mis en contact avec 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 %, le tout est agité et ensuite porté à ébullition rapidement. Puis, 20 mL d'une solution d'iode de concentration 0,1 N (dissoudre dans le KI) est introduit dans la dispersion. Celle-ci est agitée rapidement et filtrée sur microfibrilles de verre (1 μm). Un volume de 10 mL prélevé du filtrat est titré par une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N. L'empois d'amidon a été utilisé comme indicateur de fin de dosage.

L'indice d'iode [187] est donné par la relation suivante :

$$\text{Indice d'iode (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)} = \frac{\left[C_0 - \frac{C_n \cdot V_n}{2V_{I_2}} \right] \cdot M_{I_2} \cdot V_{\text{abs}}}{m_{CA}} \quad (\text{II.4})$$

où C_0 est la concentration de la solution initiale d'iode ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), C_n : la concentration de la solution de thiosulfate de sodium ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), V_n : le volume de la solution de thiosulfate de sodium à

l'équivalence (mL), V_{I_2} : le volume de solution d'iode dosé (10 mL), M_{I_2} : la masse molaire moléculaire de l'iode ($254 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), V_{ads} : le volume de la solution d'iode adsorbée (20 mL) et m_{CA} la masse de carbone activé (g).

La surface spécifique obtenue par le test d'iode suit la tendance $\text{CAP30} < \text{CAP60} < \text{CAP100} < \text{CAP150}$ (Tableau II.6) et augmente avec la concentration en acide phosphorique comme rapporté dans la littérature [188].

Tableau II.6 : Propriété de texture obtenue par des études de l'indice d'iode

Caracterisation texturale	Carbones activés			
	CAP30	CAP60	CAP100	CAP150
Indice d'iode ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)				
	400	450	476	501

II.2.2.3. Analyse texturale par adsorption/désorption de l'azote à 77,147 K.

La surface spécifique et le volume poreux sont des caractéristiques importantes des adsorbants. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse d'un adsorbant (exprimée en $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) accessible aux molécules. Notons que ce sont essentiellement les mésopores et micropores qui créent de la surface. L'analyse de la surface spécifique par volumétrie se base sur la mesure de la quantité de gaz adsorbé nécessaire pour former une monocouche à la surface de l'adsorbant à basse température (généralement l'azote à 77,147 K). Cette analyse permet de déterminer la surface spécifique, le volume poreux et la distribution de taille des pores. La surface spécifique dépend de la porosité; plus la microporosité est grande plus la surface spécifique est importante.

La technique d'adsorption permet de calculer la surface spécifique totale par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) «en considérant une aire de la molécule d'azote de $0,162 \text{ nm}^2$ » et également d'estimer la porosité classée selon les types suivants: les micropores (diamètre $< 2 \text{ nm}$ par la méthode t- Tracé (t-plot)); les mésopores (diamètre entre 2 et 50 nm par la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda)) et les macropores (diamètre $> 50 \text{ nm}$).

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 des carbones activés sont mesurées au moyen d'un sorptomètre automatisé (ASAP 2020, Micromeritics) à la température de l'azote liquide (77,147 K). Préalablement à l'analyse, les échantillons de carbones activés sont dégazés en appliquant de la chaleur (100°C) et un vide pendant 3h pour éliminer tout contaminant initialement adsorbé à la surface (généralement l'eau et le dioxyde de carbone).

Pour déterminer la surface spécifique, les carbones activés sont refroidi sous vide à une température cryogénique (en utilisant de l'azote liquide (77,147 K)). L'azote gazeux est dosé dans les carbones activés par incréments contrôlés. Après chaque dose de gaz adsorbant, on laisse la pression s'équilibrer et on détermine la quantité de gaz adsorbé. La quantité de gaz adsorbée est tracée en fonction de la pression relative (P/P_0). À partir de ce graphique, la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche sur la surface externe des carbones activés est déterminée. La surface spécifique peut être calculée à partir de la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche, en utilisant l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller).

Pour déterminer le volume mésoporeux des pores et la distribution de la taille des pores, la pression du gaz est augmentée progressivement jusqu'à ce que tous les pores soient remplis de liquide. Ensuite, la pression de gaz est réduite progressivement, évaporant le gaz condensé dans les mésopores. L'évaluation des isothermes d'adsorption et de désorption révèle des informations sur le volume mésoporeux et la distribution de la taille des pores. Le calcul BJH (Barrett, Joyner et Halenda) est utilisé pour déterminer le volume mésoporeux et la distribution de la taille des pores.

Les surfaces spécifiques totales des carbones activés ont été déterminées également par adsorption au point unique «single point» en considérant une aire de la molécule d'azote de $0,162 \text{ nm}^2$. Le volume microporeux et la surface microporeuse ont été déterminés par la méthode T-Tracé t (t-plot) [52]. La surface externe (c'est à-dire la surface couverte par le volume mesoporeux et macroporeux) a été calculée par T-Tracé (t-Plot). En outre, la distribution de la taille des pores BJH a été déterminée en utilisant la méthode de Barret-Joyner-Halenda (BJH) appliquée sur la boucle d'hystérésis d'adsorption /désorption en assumant un modèle de pores ouverts de forme cylindrique [61].

La Figure II.7 montre les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (à 77,147 K) des carbones activés (CAPs). Le CAP150 montre une isotherme de type IIb avec une adsorption importante à faible pression relative (P/P_0) et une boucle d'hystérésis de type H_4 , indiquant la présence simultanée de micropores et mésopores. Pour CAP100, le plateau de l'isotherme n'est pas clairement atteint, ce qui indique un élargissement des pores. Cette isotherme montre une boucle d'hystérésis de type H_4 , caractéristique de pores en forme de fente. Elle est de type matériaux microporeux où peut se produire un remplissage coopératif dans des micropores plus larges (type Ib) sur une gamme de pression relative (P/P_0) plus élevée [61]. Notons que la boucle du CAP150 est plus prononcée que celle du CAP100 ce qui indique que le volume mésoporeux de CAP150 (X_p plus élevée) est le plus grand. Les isothermes CAP60 et CAP30 sont de types matériaux microporeux (type Ia) où le remplissage des micropores peut se produire par le remplissage primaire à pression relative (P/P_0) très faible que dans le type Ib [52].

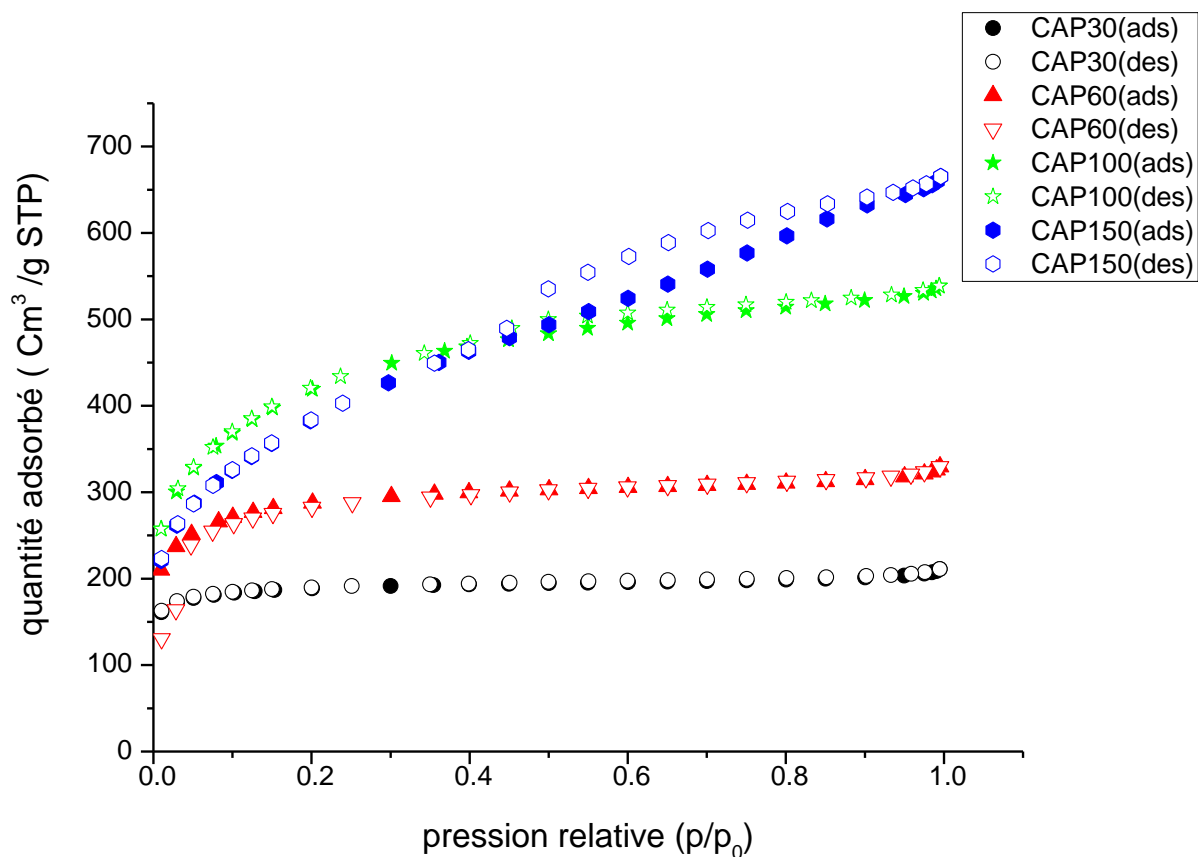


Figure II.7 : isothermes d'adsorption /désorption de N₂ à 77,174 K sur les carbones activés : CAP30, CAP60, CAP100, CAP150.

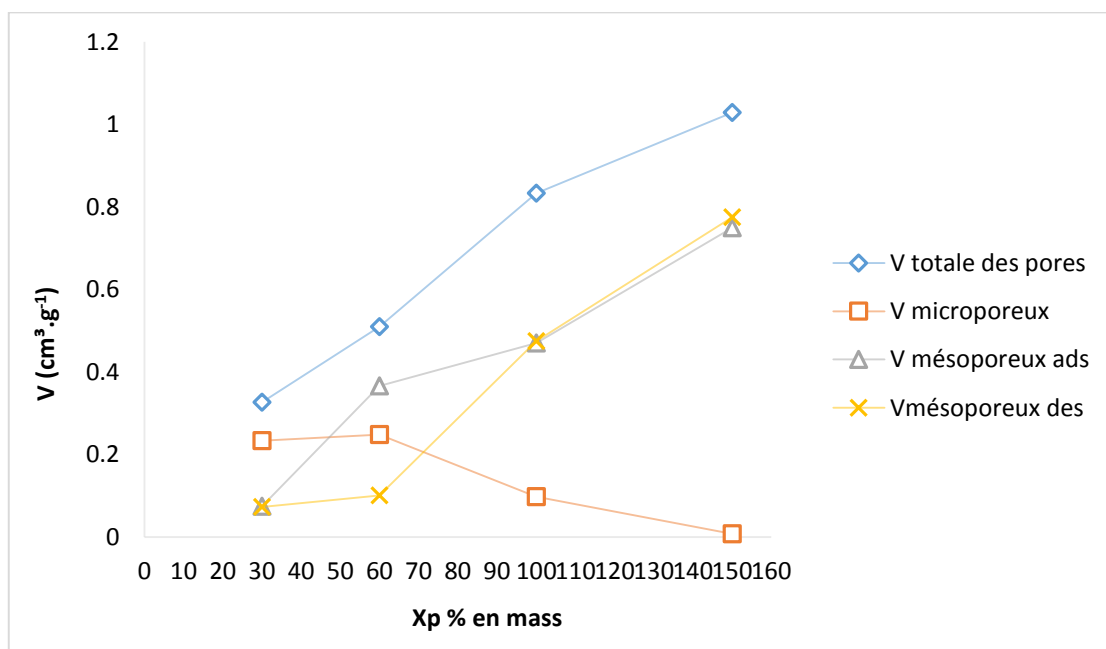


Figure II.8 : Volume des pores des carbones activés en fonction de Xp % en mass pour les CAPs étudié (déterminés à partir du «t-Plot» et du modèle BJH).

Les valeurs des surfaces spécifiques totales BET ($S = 683,55 \text{ m}^2/\text{g} - 1523,96 \text{ m}^2/\text{g}$) récapitulées dans le Tableau II.7 sont plus grandes à celles d'autres carbones activés fabriqués à partir de roseau commun [189, 190, 191] et la meilleure valeur de CAP100 est supérieure également à celle du charbon actif commercial CAC ($1440 \text{ m}^2/\text{g}$) [21]. La surface totale BET (S_{BET}) augmente fortement avec l'augmentation du rapport d'imprégnation et diminue légèrement au-dessus de 100% en masse. La surface externe (surface des micropores et mésopores...) calculée par la méthode t – tracé (t – plot) augmente fortement avec l'augmentation du rapport d'imprégnation pour des faibles degrés d'imprégnation et elle augmente légèrement au – dessus de 100% en masse. En revanche, la surface microporeuse calculée par la méthode t – tracé (t – plot) augmente légèrement avec l'augmentation du rapport d'imprégnation pour des faibles taux d'imprégnation de $X_p = 30$ à 60% et elle diminue plus fortement au-dessus de 60% en masse. Les CAPs (30% et 60%) sont plus ou moins microporeux en fonction du rapport d'imprégnation (Tableau II.7), mais les CAPs (100% et 150%) sont plus ou moins mésoporeux (Tableau II.7). Quand le rapport d'imprégnation augmente (Figure II.8), le volume microporeux des CAPs généralement diminue et les volumes mésoporeux et poreux total augmentent. Les CAPs obtenus pour de faibles rapports d'imprégnation ($X_p = 30$ et 60% en masse) sont essentiellement microporeux comme illustré par le profil des isothermes d'adsorption qui montre un genou prononcé (Figure II.8). Par exemple, les mésopores représentent seulement $\approx 22\%$ et $\approx 19,8\%$ du volume total des pores pour CAP30 et CAP60, respectivement et elles représentent $\approx 57\%$ et $\approx 75,4\%$ pour CAP100 et CAP150, respectivement (Figure II.8). Quand le rapport d'imprégnation augmente, des pores de tailles plus larges se développent de sorte que pour des taux, X_p plus élevés que 60%, les carbones activés fabriqués par activation thermochimique à l'acide phosphorique deviennent principalement mésoporeux, de telle sorte que le volume total et le volume mésoporeux augmentent fortement (Figure II.8).

Les carbones activés CAP30 et CAP60 possèdent approximativement le même volume microporeux mais le volume mésoporeux et le volume poreux total sont plus élevés pour CAP60 (Figure II.8). La distribution de taille des pores (pore size distribution) de la méthode BJH (Figure II.9a, Figure II.9b) calculées à partir de la boucle de désorption, montre que le CAP150 produit principalement des pores de diamètres supérieurs à $18,6244 \text{ \AA}$ ($\approx 1,9 \text{ nm}$) jusqu'à $2764, 8850 \text{ \AA}$ ($\approx 276,5 \text{ nm}$) tandis que le CAP100 présente une distribution décalée vers les plus petites tailles des pores à $18,0436 \text{ \AA}$ ($\approx 1,8 \text{ nm}$) jusqu'à $474,1217 \text{ \AA}$ ($\approx 47,4 \text{ nm}$). La Figure II.9a et II.9b confirme que les tailles des pores deviennent principalement mésoporeuses pour le rapport d'imprégnation de 100% en masse tandis qu'elles deviennent principalement mésoporeuses avec quelques macroporosités pour CAP150, par conséquent ce dernier carbone activé (CAP150) possède une surface spécifique inférieure

de celle du CAP100. La différence entre la distribution de taille de pore CAP100 et CAP150 réside évidemment dans la présence dans ce dernier carbone activé (CAP150) un plus grand volume poreux pour les diamètres supérieurs à $\approx 1,9$ nm. La distribution de taille de pore par BJH confirme que les tailles des pores deviennent principalement mésoporeuses pour des rapports d'imprégnation supérieurs à 60% tandis que les carbones activés fabriqués aux rapports inférieurs ou égaux à 60% sont essentiellement microporeux (CAP30 et CAP60).

Des travaux antérieurs sur d'autres précurseurs lignocellulosiques [192, 167, 168], montrent que la quantité d'agent chimique (acide phosphorique) favorise l'oxydation, la déshydratation et joue sur le développement de la porosité. Jagtoyen et al [167] ont donné une explication à la méthode de thermoactivation chimique, en proposant que l'agent oxydant déshydratant H_3PO_4 réagit à l'intérieur de la structure interne de la cellulose pour produire une dépolymérisation conduisant à une augmentation du volume poreux total. On outre, ces travaux montrent que quand la quantité d'agent chimique (acide phosphorique H_3PO_4) utilisé pour l'activation thermochimique augmente, le volume et la teneur en divers polyphosphates associés sont également augmentés ce qui en résulte un plus grand volume poreux avec une taille des pores élargie (conduit à une distribution poreuse très étendue), ce qui donc favorise la formation des mésopores [167]. Le CAP150 possède une teneur élevée en mésopore ($\approx 75,4\%$), et il pourrait être un adsorbant idéal pour l'enlèvement de grosses molécules (polluants organiques) de taille (> 2 nm).

Le degré d'activation (ou rapport d'activation) est un facteur important. Il est souvent appelé «burn-off» et caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale. Les revues portant sur cette voie d'activation montrent que la taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation: plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [20].

La perte de masse «burn-off» des carbones activés fabriqués augmente presque linéairement avec le volume poreux total (Figure II.10) et non pas avec la surface totale BET (Tableau II.7) confirmant que ce volume est directement lié à la perte de masse due aux réactions d'activation du roseau commun (Figure II.10).

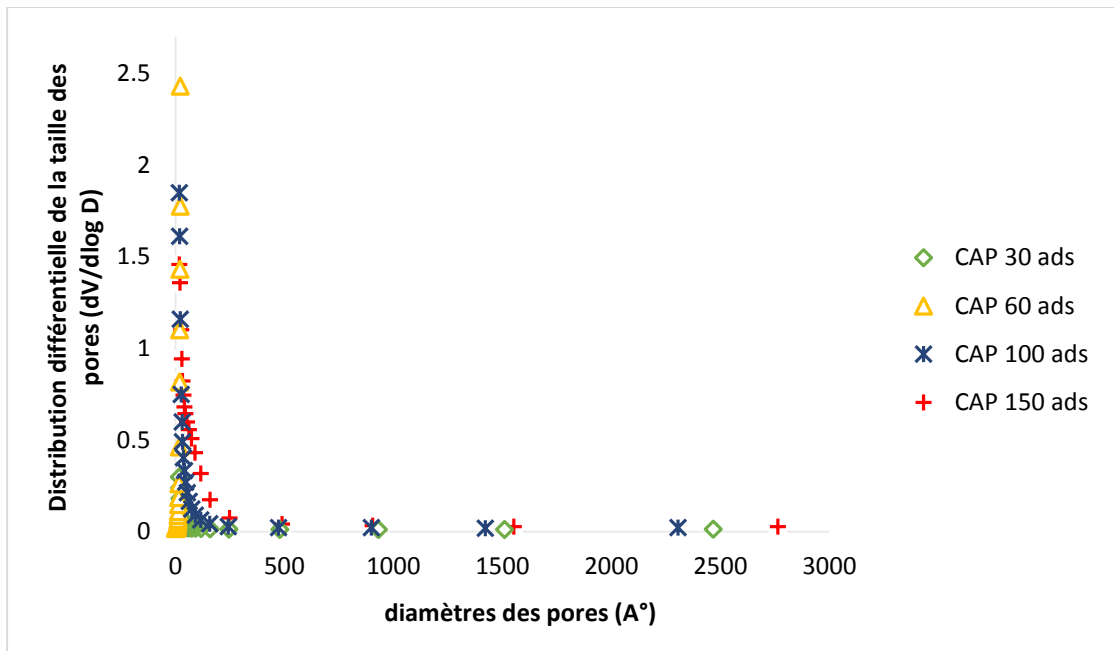


Figure II.9a : Distribution différentielle de la taille des pores calculée par la méthode BJH à partir de la boucle d'adsorption des carbones activés préparés CAPs (ads: adsorption).

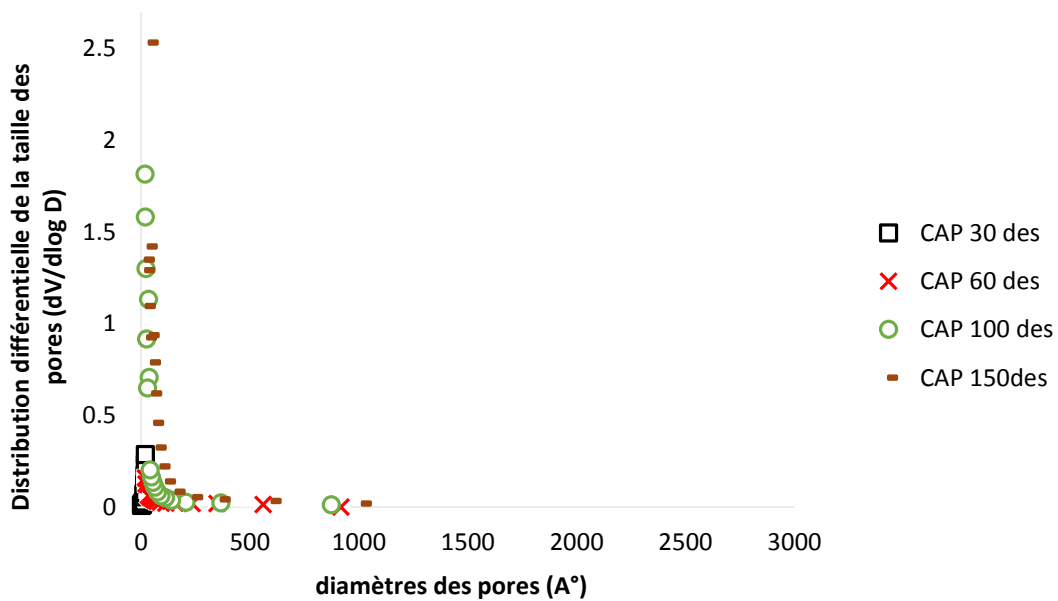


Figure II.9b : Distribution différentielle de la taille des pores calculée par la méthode BJH à partir de la boucle d'adsorption des carbones activés préparés CAPs (des: désorption).

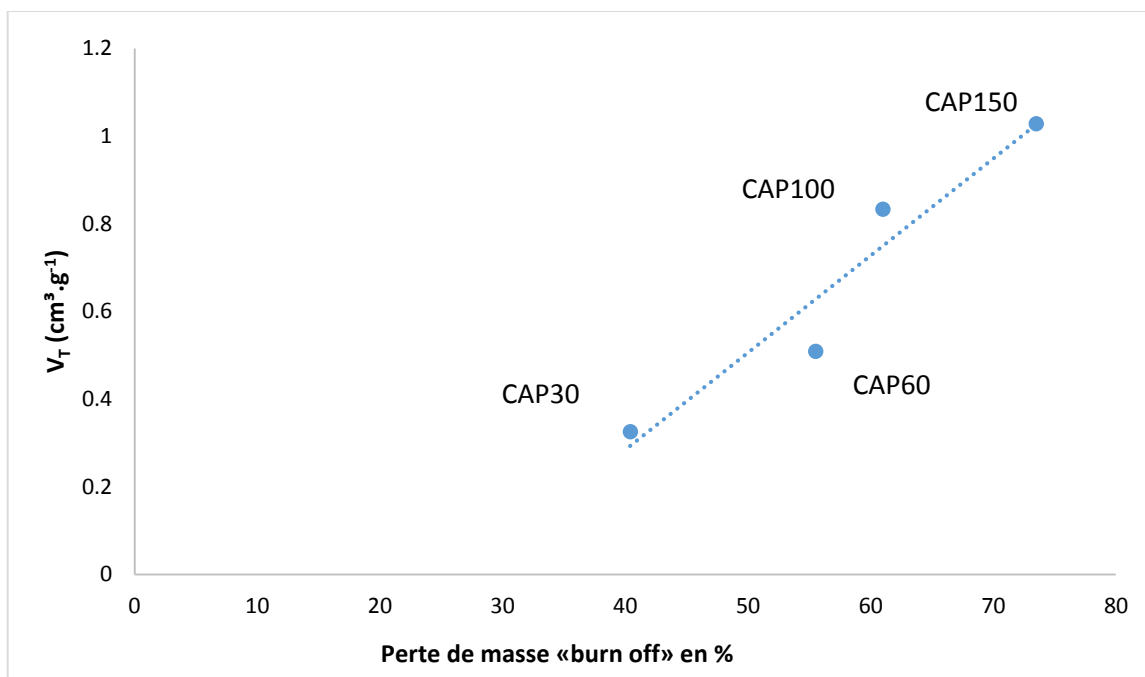


Figure II.10 : Evolution du volume poreux total (V_T) en fonction du «burn off».

Le taux de couverture de la surface par le BM sur les CAPs (Tableau II.8) est directement proportionnel à l'aire de la surface BET. En effet, il représente pour chaque carbone activé fabriqué presque 48 à 64% de l'aire de la surface BET totale quel que soit le rapport d'imprégnation (X_p). Ce taux de couverture n'est pas en accord avec la teneur en mésopores et macropores qui augmente avec X_p . Ceci indique que les molécules de BM ne remplissent pas tout le large volume mésoporeux et macroporeux des carbones activés fabriqués aux rapports élevés d'imprégnation (100 et 150% en masse). Pour les CAP30% et CAP60%, principalement microporeux, le taux de couverture du BM est plus grand que la teneur en mesopores et macropores ce qui indique qu'une certaine fraction des micropores est également occupée par des molécules de BM. Ces résultats sont en accord avec le travail de Graham qui a mentionné une taille minimum de pore de 1,33 nm exigé pour l'adsorption du BM [193] et les études de Kasaoka et al [194] qui ont rapporté que l'adsorption peut se produire seulement quand le diamètre de pore est environ 1,7 fois plus grand que la largeur des molécules (> 1 nm pour la molécule de BM). Ainsi, le BM qui n'est pas généralement considéré comme étant capable d'entrer dans les pores d'un diamètre moyen plus petit que 1 nm peut pénétrer dans des micropores plus larges (également nommés des supermicropores) qui sont présents dans les CAP30% et CAP60%. C'est probablement l'une des raisons principale de rapport $[(S_{BM}/S_{BET})\%]$ plus élevé des CAP30% et CAP60% par rapport au rapport $[(S_{ext}/S_{BET})\%]$ de carbones activés microporeux (CAP30% et CAP60%).

Tableau II.7: propriétés de texture obtenues par des études d'adsorption/désorption de N₂ à 77,174 K.

Paramètre texture	Technique utilisée	CAP 30	CAP 60	CAP 100	CAP 150
Aire de la surface totale S_{BET} (m².g⁻¹)	BET*	683,5557	1051,3701	1523,9681	1377,9133
Aire de la surface Totale	Adsorption du point unique «single point #»	688,8795	1038,7488	1470,1045	1319,5791
Aire de la surface microporeuse (m².g⁻¹)	T-Tracé (t-Plot)	546,4344	589,0753	241,7480	29,9569
Aire de la surface externe S_{ext} (m².g⁻¹)	T-Tracé (t-Plot)	137,1213	462,2947	1282,2202	1347,9563
Aire de la surface Mésoporeuse (m².g⁻¹)	Adsorption de BJH ⁺	87,219	612,003	674,859	831,545
	Désorption de BJH ⁺	87,2666	104,9306	701,5002	915,0339
Volume total des pores (cm³.g⁻¹)	Adsorption du point unique «single point #»	0,326179	0,509356	0,832891	1,028542
Volume microporeux (cm³.g⁻¹)	T-Tracé (t-Plot)	0,233418	0,248542	0,097563	0,007694
Volume mésoporeux (cm³.g⁻¹)	Adsorption de BJH ⁺	0,074503	0,366219	0,470125	0,749494
	désorption de BJH ⁺	0,072780	0,100684	0,474902	0,775044

* : calculé dans la gamme de P/P₀ 0,029 et 0,150

+ : Aire de la surface cumulative BJH (Barrett Joyner Halenda) des pores de diamètre entre 17.000 Å et 3000.000 Å

#: à P/P₀ = 0,99 pour CAPs

Tableau II.8 : La surface couverte (taux de couverture) par la molécule de bleu de méthylène.

Paramètre texture	CAP 30	CAP 60	CAP 100	CAP150
Aire de la surface totale S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	683,5557	1051,3701	1523,9681	1377,9133
Aire de la surface externe S_{ext} ($m^2.g^{-1}$)	137,1213	462,2947	1282,2202	1347,9563
Aire de la surface S_{BM} ($m^2.g^{-1}$)	416	673	742	875
$[(S_{BM}/S_{BET})\%]$	60,85824	64,01171	48,68868	63,501818
$[(S_{ext}/S_{BET})\%]$	20,06000	43,97069	84,13694	97,82591

La distribution incrémentielle de la taille des pores calculée à partir de la boucle de désorption (la distribution incrémentielle de la taille des pores calculée à partir de la boucle d'adsorption montre un pic au diamètre de 9 nm) (Figure II.11a et Figure II.11b) montre que les CAP30, CAP60 et CAP100 présentent principalement des pores de diamètre < 2 nm alors que le carbone activé CAP150 présente une distribution déplacée vers des tailles de pores supérieures à 3,6 nm. Dans le domaine microporeux (Figure II.11), la présence de micropores (< 2 nm) a été observée pour tous les échantillons des carbones activés. La distribution de la taille des pores pour CAP30 montre la plus grande proportion de micropores, alors la distribution de la taille des pores de CAP60 présente la moins grande proportion en micropores. L'échantillon CAP150 diffère de CAP100 parce qu'il contient un moins pourcentage en micropores et une plus grande quantité de mésopores (> 2 nm) ayant une distribution de la taille des pores non similaire comparativement à CAP100. L'échantillon CAP150 de la proportion la plus grande en mésopores pourrait être un adsorbant idéale pour les molécules organiques de grosses tailles (> 2 nm). Le rapport d'imprégnation $X_p = 150\%$, a produit une diminution de volume microporeux et une plus grande augmentation de volume mésoporeux (Tableau II.7). Ceci est confirmé par la diminution

du volume poreux de diamètre ($< 3,6$ nm) observée par la distribution de la taille des pores (Figure II.11). Il a été constaté que la distribution incrémentielle de taille de pore confirme que les tailles des pores deviennent principalement mésoporeuses pour des degrés d'imprégnation supérieurs à 100% tandis que les matériaux fabriqués aux rapports inférieurs sont essentiellement microporeux.

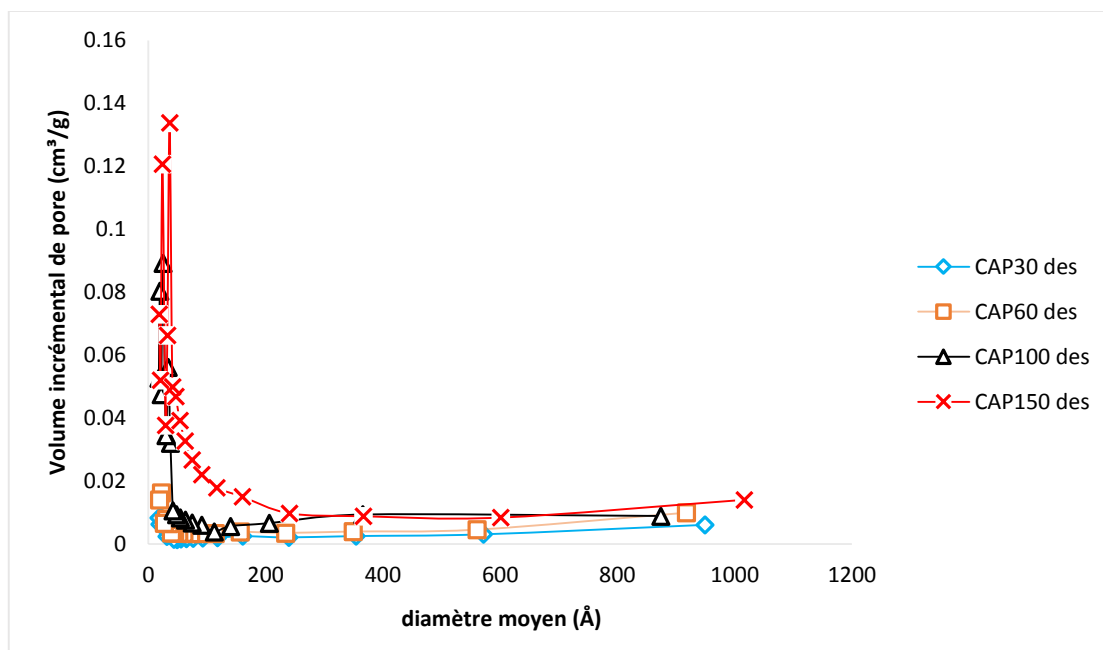


Figure II.11a: Distributions incrémentielle de la taille de pore des CAPs calculées à partir de la boucle de désorption

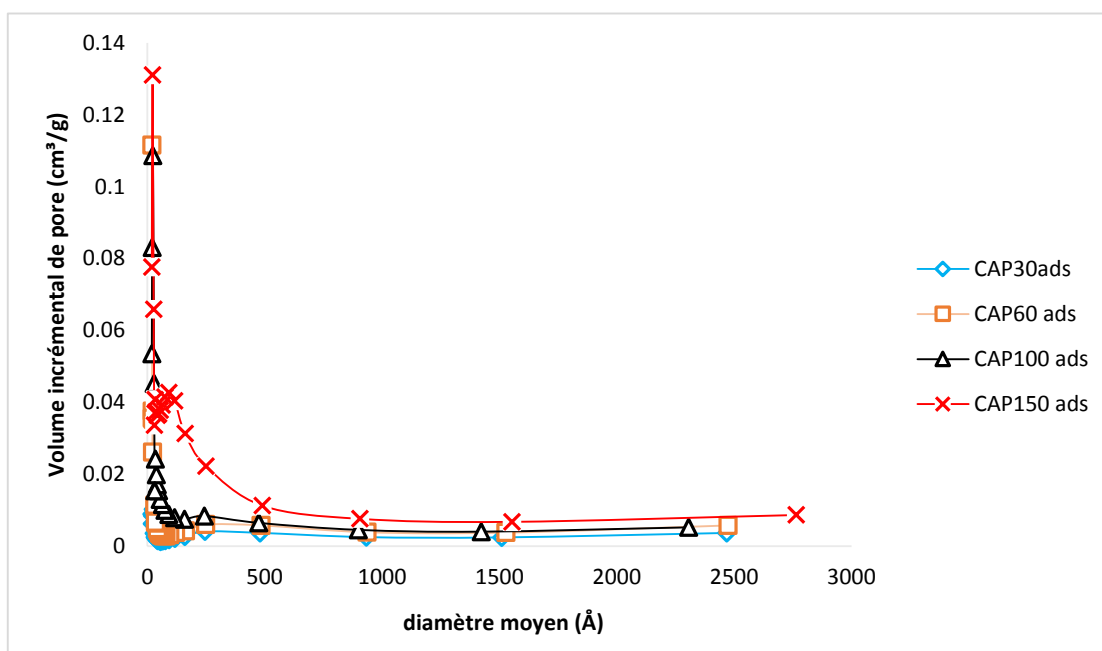


Figure II.11b: Distributions incrémentielle de la taille de pore des CAPs calculées à partir de la boucle d'adsorption

Chapitre III

Adsorption de méthylorange sur les carbones activés (biochars) étudiés

III.1. Colorant utilisé

Le MeO est un colorant anionique (acide). Il appartient à la famille des aminoazobenzènes (Schéma III.1). Il s'agit d'un indicateur coloré : l'hélianthine, très utilisée en chimie. Ses caractéristiques physicochimiques sont mentionnées dans le Tableau III.1. Les solutions ont été préparées dans l'eau distillée [195].

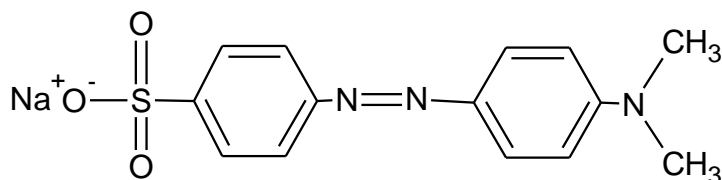


Schéma III.1 : Formule développée du méthylorange (hélianthine).

Tableau III.1 Caractéristiques physicochimiques du méthylorange.

Nom chimique	Acide 4-, benzène sulfonique (forme acide) 4-, benzène sulfonate de sodium (sel de sodium)
Nombre de CAS	547-58-0
Indice de couleur (C.I.)	C.I. Acid Orange 52
Formule chimique	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ O ₃ SNa
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	327,33
λ_{\max} (nm) ^a	463
pK _a ^b	3,30
Solubilité dans l'eau à 20 °C (g·L ⁻¹)	5,20
Taille moléculaire ^c (Å ³)	14,38 × 6,56 × 4,04

^a λ_{\max} : longueur d'onde maximale

^bpK_a : constante logarithmique d'acidité.

^cValeur estimée par le logiciel de modèle 3D (JSmol).

III.1.1. Spectre d'absorption en UV-visible du méthyle orange

Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de MeO (10 mg.L^{-1}) à $\text{pH} = 6$, présente deux bandes (Figure III.1), une bande caractéristique principale avec un maximum d'absorption situé à $464,5 \text{ nm}$ et une bande d'absorption plus faible située à 272 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$). La bande visible est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement azo ($\lambda_{\text{max}} = 464,5 \text{ nm}$). Cette dernière est responsable de la coloration orange qui caractérise le MeO à cette valeur de pH . Pour augmenter la sensibilité, l'analyse a donc été faite à $464,5 \text{ nm}$.

En milieu acide ($\text{pH}=3$), on remarque que le spectre d'absorption UV-visible du MeO sur la forme moléculaire présente un déplacement bathochromique de la bande principale étant situé à $506,5 \text{ nm}$, et la bande secondaire reste à 272 nm . Par contre à $\text{pH} = 10$, la forme anionique prédomine, la bande principale reste à $464,5 \text{ nm}$ et la bande secondaire sur 272 nm .

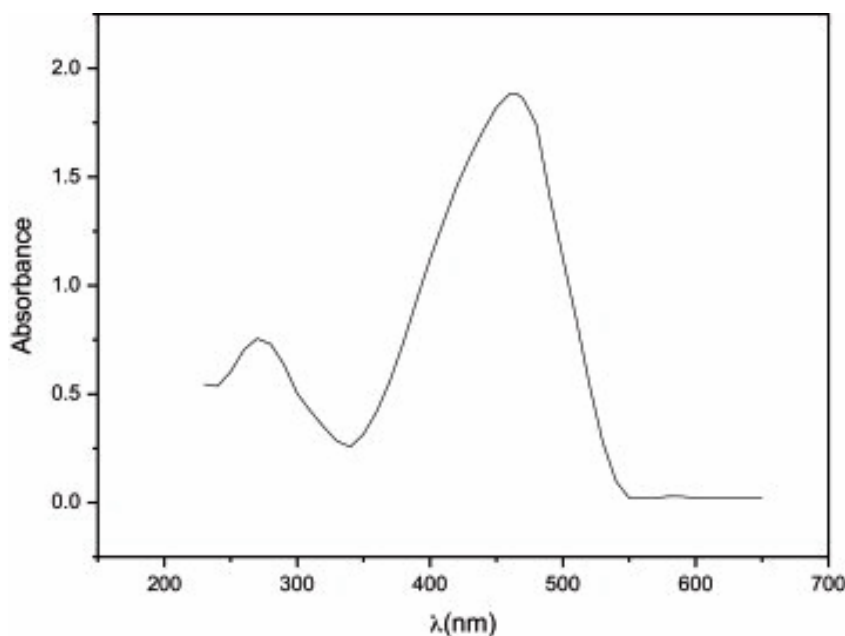


Figure III.1 : Spectre d'absorption en UV-visible du colorant méthylorange.

III.1.2. Établissement de la courbe d'étalonnage de MeO

Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée. Étant donné les faibles concentrations en colorant dans ce travail ($5 - 50 \text{ mg.L}^{-1}$) (figure III.2). Les solutions aqueuses de MeO ont été préparées à partir d'une dilution d'une solution concentrée ($[\text{MeO}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$). Nous établissons la droite d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration en colorant ($\text{ABS} = f(C)$) avec un coefficient de corrélation plus élevé ($R^2 = 0,99$). La valeur du coefficient d'extinction molaire obtenue à partir de la pente de la droite d'étalonnage est $\epsilon = 27452,076 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (Loi de B er-Lambert)

$$\text{ABS} = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{III.1})$$

Avec **ABS** : absorbance ; **L** l'épaisseur de la solution traversée ou trajet optique (cm) ; **C** : la concentration molaire de l'échantillon dans la solution (mol.L⁻¹).

La concentration en colorant MeO déterminée à partir de l'équation de la droite de régression linéaire est : $C(\text{mg.L}^{-1}) = \text{ABS} / 0.08296$.

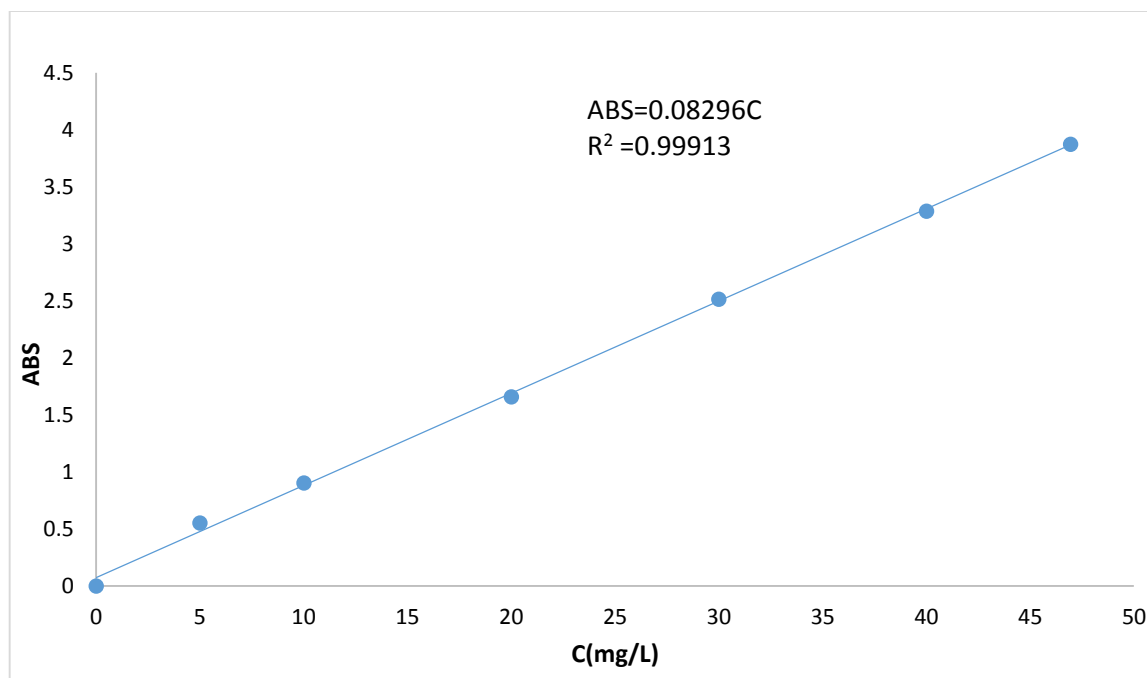


Figure III.2 : Droite d'étalonnage de méthylorange par spectrophotométrie UV-visible.

III.1.3. La détermination du pKa de MeO

Pour déterminer le pKa de MeO, nous avons enregistré le spectre d'une solution 10 mg.L⁻¹ à plusieurs pH compris entre 1 et 12. Par la suite, nous avons tracé l'absorbance en fonction du pH à deux longueurs d'onde de milieu acide 506,56 nm et 464,5 nm pour le milieu basique à température 21 °C. D'après les résultats reportés dans la Figure III.3, l'intercepte de deux courbes donne la valeur du pKa = 3,3.

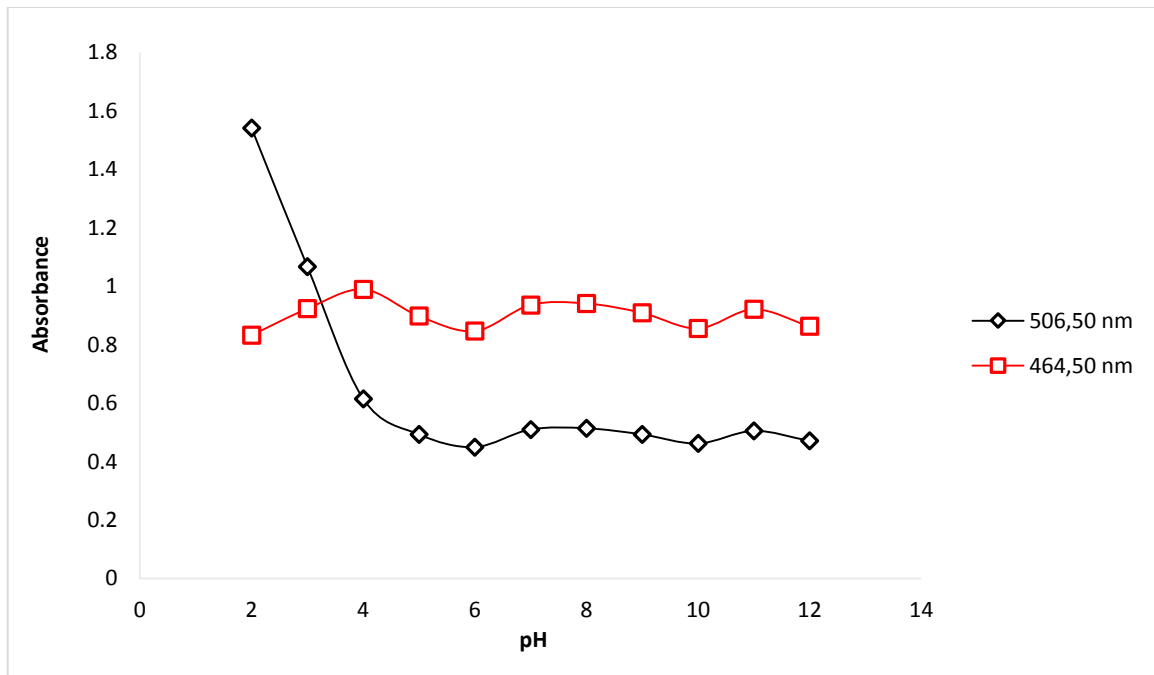


Figure III.3: Détermination de pKa du méthylorange en utilisant deux longueurs d'onde $\lambda = 506,56$ nm et 464,5 nm.

III.2. Adsorption en batch (Protocole expérimental)

L'adsorption a été étudiée en batch (cuve agitée) dans des erlenmeyers agités à 300 tour/min, à température ambiante (25 °C) et au pH du milieu réactionnel égal à 4. Après la séparation de la phase liquide et de l'adsorbant par filtration à l'aide de filtres en microfibrilles de verre (pores de 1 μm), l'évolution de la concentration des filtrats aux différents temps de contact a été suivie à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible de type Shimadzu UV-2401 PC à la longueur d'onde 463 nm. Le calcul de la quantité adsorbée par gramme est donné par l'équation suivante :

$$Q_e \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{(C_0 - C_e) * V (\text{L})}{m(\text{g})} \quad (\text{III. 2})$$

Où C_0 et C_e sont respectivement les concentrations initiales et à l'instant t en mg/L, m est la masse de l'adsorbant en gramme et V le volume de soluté en litre.

Par ce protocole, nous avons étudié les paramètres suivants :

Les cinétiques d'adsorption, les isothermes d'adsorption, l'effet de la température sur l'adsorption de MeO, l'influence du pH sur l'adsorption de colorant (MeO), l'effet de la force ionique (salinité). Nous avons aussi réalisé le phénomène de désorption (la régénération).

III.2.1. Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption de MeO ont été étudiées à la concentration initiale de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en contact avec une masse de 0,05 g en carbone activés (conditions expérimentales : volume de la solution 50 mL; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; vitesse d'agitation 300 tour/min et pH de milieu égal à 4).

III.2.2. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues pour une quantité des carbones activés de 0,05 g en faisant varier la concentration en MeO entre 50 et $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Les isothermes d'adsorption ont été étudiées dans des erlenmeyers fermés contenant 50 mL de solution en MeO à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, sous une agitation de 300 tour/min à pH 4. Le temps de contact a été fixé à 24 h pour s'assurer de l'établissement d'un équilibre d'adsorption. La quantité de MeO adsorbée à l'équilibre (Q_e), exprimé en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, a été calculée par l'équation III.2.

III.2.3. Etude statistique

La vérification de la pertinence des modèles proposés pour décrire les cinétiques d'adsorption et les isothermes d'adsorption se fait à partir des valeurs du coefficient de détermination (R^2), de l'erreur standard (SE), et de la somme des erreurs de prédiction au carré (SSE) :

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Q_{e,exp} - Q_{e,cal})^2}{df}}, df = N - n$$
$$SSE = \sum_{i=1}^n (Q_{e,exp} - Q_{e,cal})^2$$

où $Q_{e,exp}$ est la capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) obtenue à partir des données expérimentales et $Q_{e,cal}$ est la capacité d'adsorption à l'équilibre obtenue par le modèle ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), N le nombre des points expérimentaux et n le nombre des variables de chaque modèle. Le logiciel OriginPro 8.6 a été utilisé pour effectuer les calculs.

III.2.4. L'effet de la température sur l'adsorption de MeO

Nous avons aussi étudié l'effet de la température sur l'adsorption de MeO. Pour cela, le MeO est mis au contact des CAPs (CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150) aux températures de $17 \text{ }^\circ\text{C}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $45 \text{ }^\circ\text{C}$ dans les conditions expérimentales : pH = 4, concentration de MeO $50\text{-}1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V = 50 \text{ mL}$, $m(\text{CAPs}) = 0,05 \text{ g}$.

III.2.5. L'influence du pH sur l'adsorption de colorant (MeO)

L'influence du pH sur l'adsorption de colorant (MeO) a été effectué par le protocole suivant : nous avons ajusté le pH de la solution du méthylorange de concentration 50 mg/L et de volume de 50 ml aux valeurs de pH initial de 2 – 12 puis en ajoute 0.05g des carbones activés CAPs, avec une agitation pendant 24h.

III.2.6. L'effet de force ionique (salinité)

Nous avons étudié l'effet de force ionique par la variation de la quantité adsorbée de colorant MeO en fonction de la concentration en NaCl ajoutée à la solution jusqu'à la concentration de 1 mol.L⁻¹. Dans les conditions expérimentales : concentration initiale de colorant 50 mg / L ; masse des carbones activés : 0,05g ; volume total de la solution : 50 mL ; T = 25 °C ; pH = 4.

III.3. Désorption (régénération)

La désorption du méthylorange a été réalisée par la mise en contact 0,05 g d'adsorbant de carbone activé CAP150 chargé en MeO, ce dernier est mise en contact avec 50 mL de solution aqueuse de NaOH (0,01N), durant une agitation de 5 heure à température 21 °C. Après le test de désorption, la concentration de MeO dans cette solution a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible de type Shimadzu UV-2401 PC à la longueur d'onde 463 nm. Le calcul de la quantité adsorbée par gramme est donné par l'équation (III.2) après avoir filtré la solution sur un filtre en microfibre en verre (1µm).

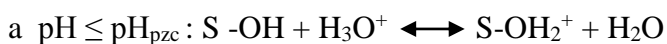
III.4. Discussion de l'influence des paramètres sur l'adsorption du MeO

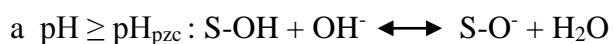
III.4.1. Effet du pH sur l'adsorption de colorant méthylorange

Le pH de la solution a un effet important sur le processus d'adsorption. Il peut affecter la charge superficielle du support et les structures moléculaires des adsorbats. Ce qui rend l'étude de l'effet de ce paramètre sur la capacité d'adsorption indispensable.

Les résultats obtenus (Figure III.4) montrent que :

Pour le CAP30 la quantité adsorbée est appréciable entre les valeurs de pH comprises entre 3 et 6, avec un maximum d'adsorption vers pH 4, puis une légère diminution de quantité observée avec l'augmentation du pH jusqu'à pH 6 ; la quantité diminuée de 44,46 à 39,12 entre ces deux valeurs. Au-delà de pH 8, une diminution drastique de la quantité a été observée. Le même phénomène est observé pour les valeurs inférieures à pH 3. Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du colorant, nous avons procédé à la détermination du point de charge zéro ou pH_{pzc}. Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface est nulle. Le pH_{pzc} est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les carbones activés. La Figure II.2 (chapitre II) montre que le pH_{pzc} de la CAP30 est égal à 6,66. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pHs sont supérieurs au pH_{pzc}.



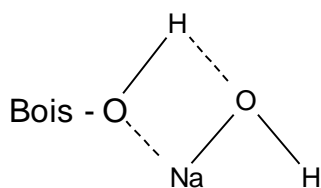


S : représente la surface des carbones activés.

Comme le colorant utilisé est acide, sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge négative (anion SO_3^-). $\text{D-SO}_3\text{Na} \rightleftharpoons \text{SO}_3^-$

Le carbone activé CAP30 contient des groupements polaires tels que les hydroxyles et les carboxyles (Tableau II.2 et Tableau II.3). Aussi, la charge électrique d'adsorbant dépend du pH du milieu, du fait de l'ionisation de ces groupements fonctionnels de surface. A remarqué que l'adsorption du méthylorange sur l'adsorbant CAP30 augmente avec l'augmentation de la charge positive de la surface. Cela explique que l'adsorption est plus remarquable quand le pH inférieur à la valeur de $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,66$, néanmoins, cette perte d'efficacité, au fur et à mesure que le pH augmente à partir de $\text{pH} = 4$, montre que la réaction est plutôt complexe et loin d'être une simple attraction électrostatique entre espèces de charge opposées.

La littérature [196] ont rapporté que les fonctions alcools primaires de la cellulose et de la lignine, en présence de NaOH, se transforment en fonctions alcoolates suivant le schéma suivant :



Cette hypothèse laisse à supposer que dans le cas où le milieu devient très basique, une compétition est probable entre les cations Na^+ de NaOH, plus petits et plus mobiles que du colorant, l'empêchant ainsi d'accéder à la surface de l'adsorbant CAP30. Le pH optimal pour l'élimination de MeO a été trouvé à $\text{pH} = 4$.

La variation de la quantité absorbée de colorant méthylorange par les carbones activés CAP60, CAP100 et CAP 150 est relativement faible, puisque dans le cas du $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ (7,35, 6,93 et 6,86) les CAPs étudiés chargés positivement et le MeO porte une charge négative sur le groupement SO_3^- et avec les élargissements des pores des carbones activés par l'excès de H_3PO_3 facilite l'adsorption presque totale de MeO, donc la quantité adsorbée est maximale. Par contre dans l'intervalle de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ les CAPs étudiés chargés négativement et le MeO porte une charge négative donc la quantité adsorbée normalement diminue, mais elle est restée constante à cause d'un épuisement total de colorant dans la solution.

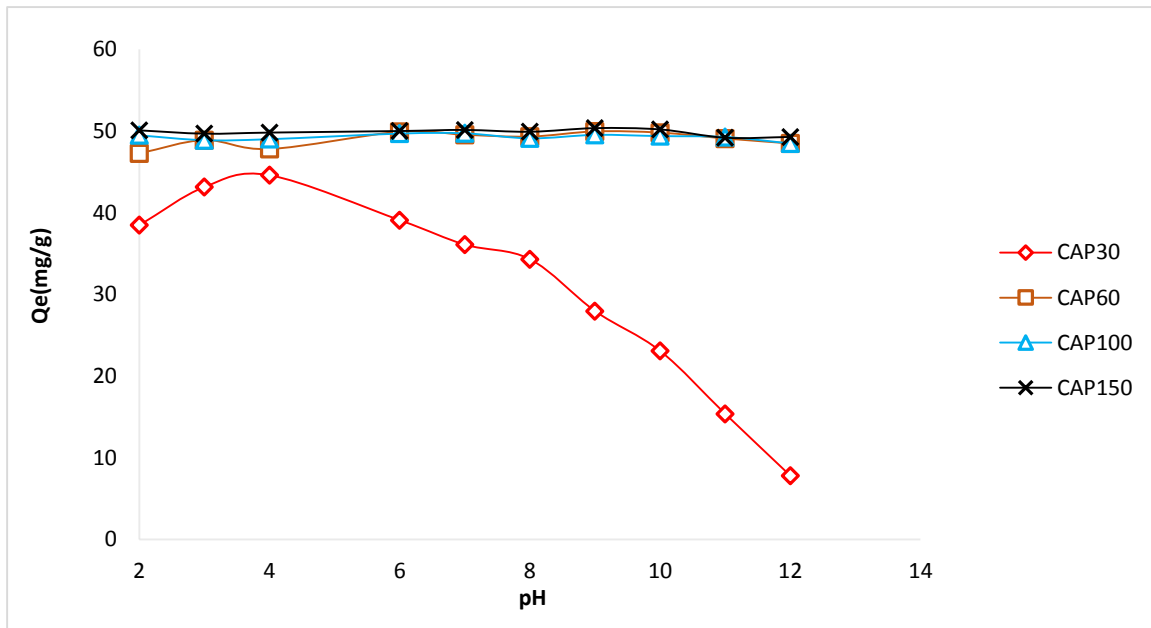


Figure III.4 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption de méthyle orange sur nos carbones activés CAPs.

III.4.2. Isothermes d'adsorption de MeO

La Figure (III.5) illustre la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration d'équilibre ($Q_e = f[C_e]$). Les résultats obtenus montrent que l'isotherme est de type L, selon la classification de GILES et al [139].

Les transformées linéaires des modèles d'isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin et Radushkevich (Figure III.6, Figure III.7, Figure III.8, Figure III.9) sont obtenues par les équations III.3, III.5, III.6 et III.7 :

$$\text{Langmuir [197]} : \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (\text{III.3})$$

Où K_L est la constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$) ; C_e est la concentration résiduelle en solution à l'équilibre d'adsorption ($mg \cdot L^{-1}$) ; Q_e est la quantité d'adsorbant adsorbée en équilibre ($mg \cdot g^{-1}$) ; Q_m est la quantité maximale adsorbée ($mg \cdot g^{-1}$).

Le facteur de séparation R_L (sans dimension) est calculé par l'équation 4 :

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (\text{III.4})$$

où K_L est constant d'équilibre d'adsorption pour le couple soluté/adsorbant de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$) et C_0 est la concentration initial ($mg \cdot L^{-1}$).

$$\text{Freundlich [198]} : \log Q_e = \log K_f + n \log C_e \quad (\text{III.5})$$

où K_f et n sont les constants de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un soluté donné.

$$\text{Temkin [199]: } Q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{III.6})$$

où A (sans dimension) et B ($L \cdot g^{-1}$) sont les constantes de Temkin.

$$\text{Dubinin et Radushkevich (D-R) [200]: } \ln Q_e = \ln Q_{DR} - B\varepsilon^2 \quad (\text{III.7})$$

où Q_{DR} ($mg \cdot g^{-1}$) et B ($mol^2 \cdot J^{-2}$) sont les constantes de Dubinin et Radushkevich et ε est le potentiel de Polanyi exprimé par la relation suivante :

$$\varepsilon = RT \ln (1+1/C_e) \quad (\text{III.8})$$

Les constantes empiriques K_f et n de Freundlich sont difficilement exploitables. Elles donnent respectivement une indication relative à la capacité d'adsorption et une indication sur l'intensité de la réaction d'adsorption. Les valeurs des coefficients de détermination des modèles étudiés (Tableau III.2) indiquent que le modèle de Langmuir décrit très bien le processus d'adsorption du colorant. Les valeurs de coefficient de corrélation sont de 0,99 quels que soient les CAPs. Les quantités maximales adsorbées obtenues par le modèle de Langmuir pour CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 sont respectivement égales à 123, 165, 226 et 302 $mg \cdot g^{-1}$. Les valeurs des facteurs de séparation de Langmuir appartiennent au domaine de validité (entre 0 et 1). Les valeurs de Q_{max} du modèle de Langmuir augmentent avec l'augmentation du rapport d'imprégnation, confirmant de ce fait que la surface spécifique augmente en fonction du rapport d'imprégnation.

Le paramètre n du modèle de Freundlich, représentant l'hétérogénéité de surface d'après la littérature, s'étend de 0 à 1 [201], ce qui signifierait que la surface de l'adsorbant présenterait une texture de plus en plus hétérogène pour les carbones activés dans l'ordre suivant : CAP30 > CAP60, CAP100 > CAP150 [21]. Lorsque l'exposant de Freundlich $n > 1$, ceci indique que l'adsorbat est faiblement lié à l'adsorbant, ce qui se caractérise par une faible variation de l'énergie libre d'adsorption. Dans cette étude l'exposant $n < 1$ indiquerait une forte interaction adsorbat-adsorbant.

Dans le modèle d'adsorption de D-R, la capacité d'adsorption Q_{DR} ($mg \cdot g^{-1}$) s'accroît également avec l'augmentation du rapport d'imprégnation, ce qui indique que l'activation par H_3PO_4 augmente l'aire de la surface et le volume des pores des carbones activés préparés. La constante d'isotherme de Temkin dans le Tableau (III.2) montre que la constante (B) liée à la chaleur d'adsorption augmente avec l'augmentation du rapport d'imprégnation, indiquant la croissance de l'aire de la surface et du volume des pores des carbones activés préparés [21].

La capacité d'adsorption du colorant MeO sur les carbones activés suit l'ordre suivant : CAP150 > CAP100 > CAP60 > CAP30 (Tableau III.2). Les différentes capacités d'adsorption peuvent être attribuées aux différentes textures de ces adsorbants. Il faut noter que toutes les valeurs de capacité Q_m déduites du modèle de Langmuir et rapportées dans des études antérieures sont généralement inférieures à celles obtenues (CAP100 et CAP150) dans le présent travail (Tableau III.3).

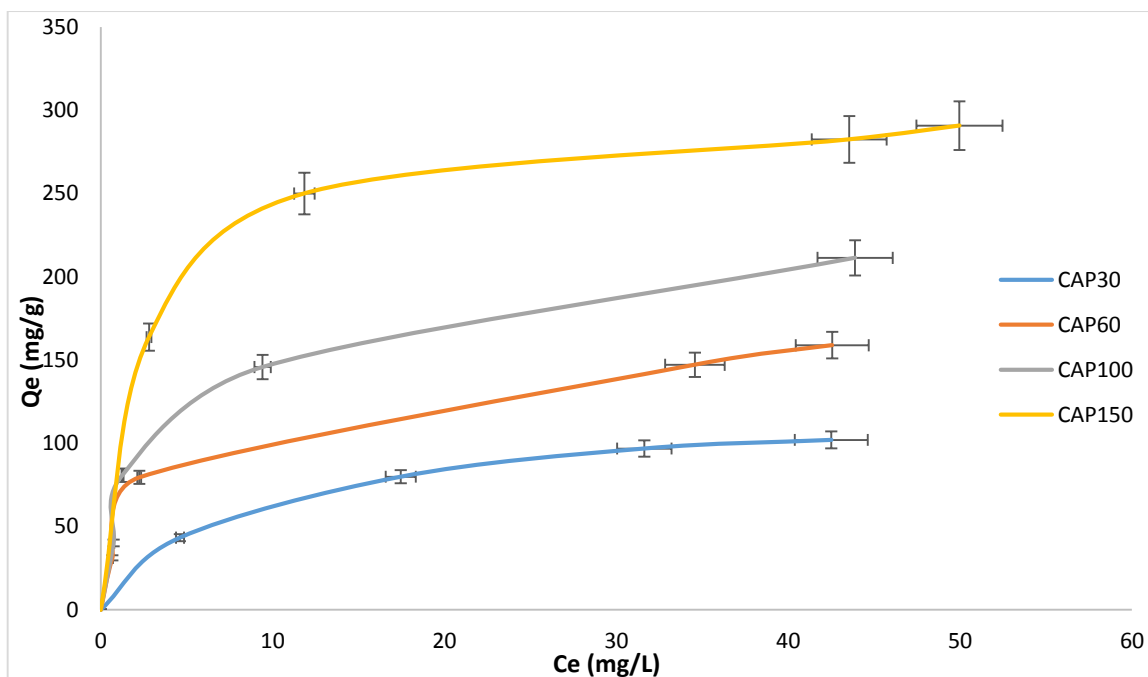


Figure III.5 : Isothermes d'adsorption du MeO sur les carbones activés (CAPs) à 25 °C.

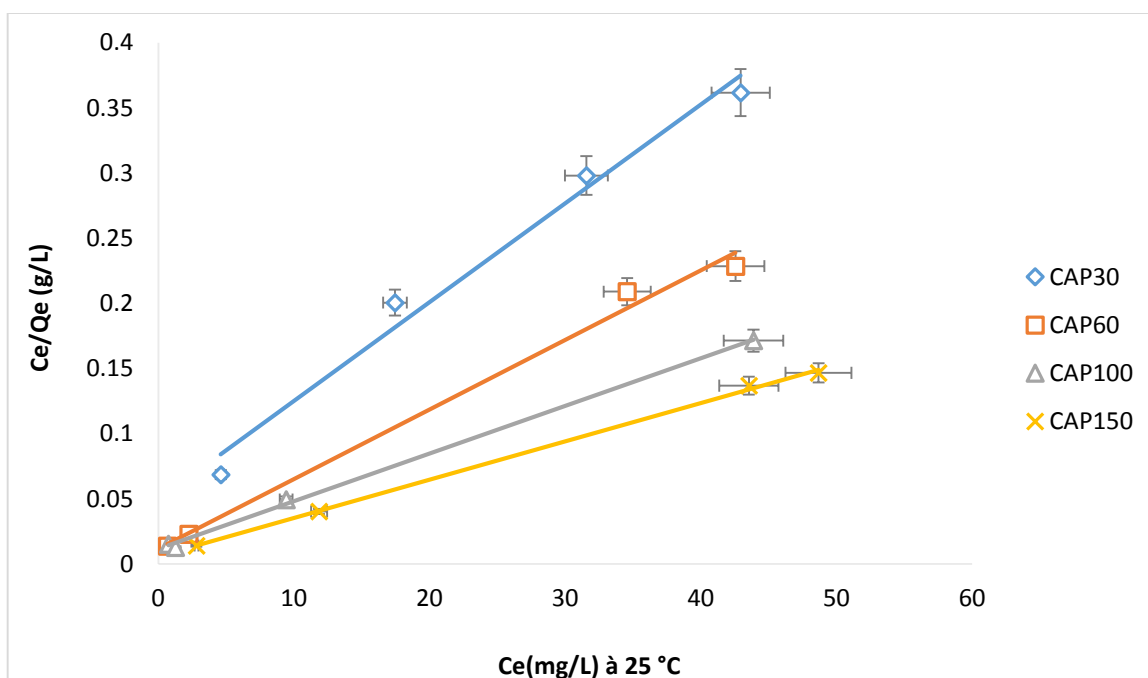


Figure III.6 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de méthylorange sur CAPs à température 25 °C.

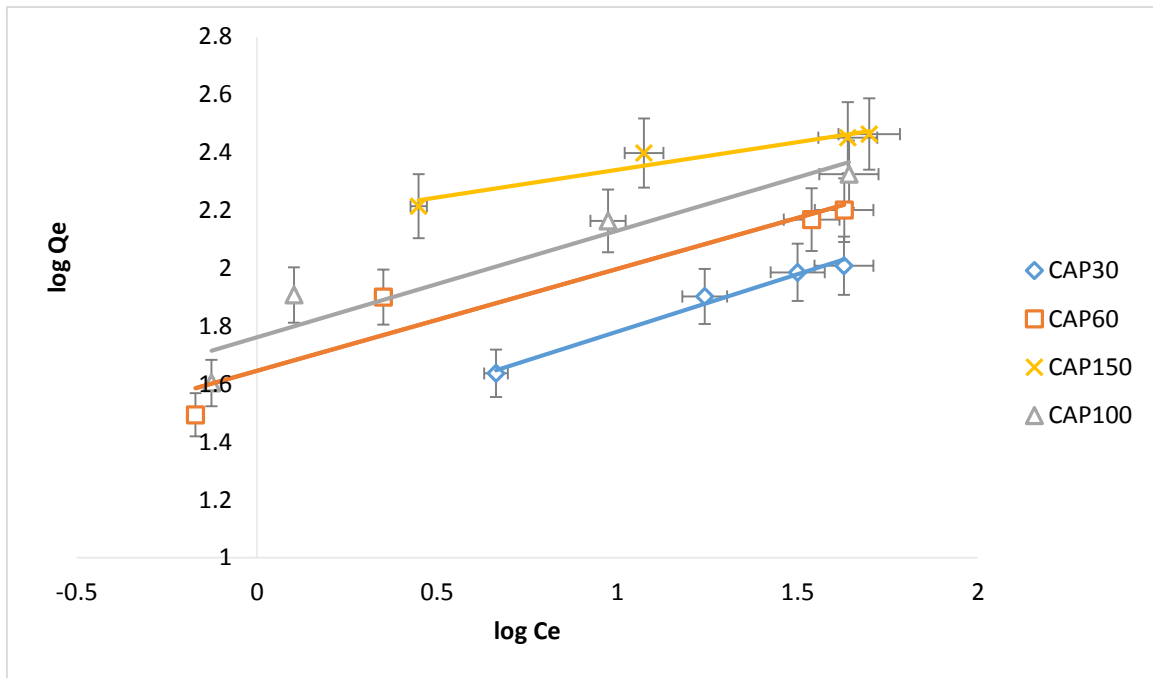


Figure III.7 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de méthylorange sur CAPs à température 25 °C.

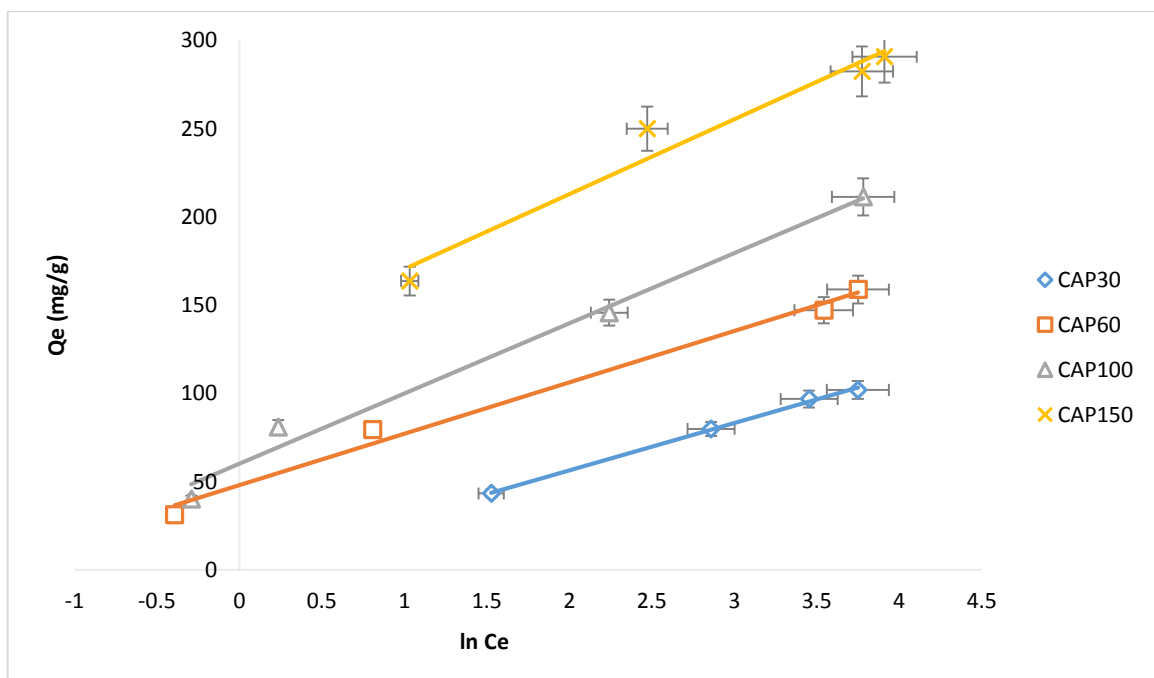


Figure III.8 : représentation linéaire des isothermes de Temkin des différents carbons activés à température de 25°C.

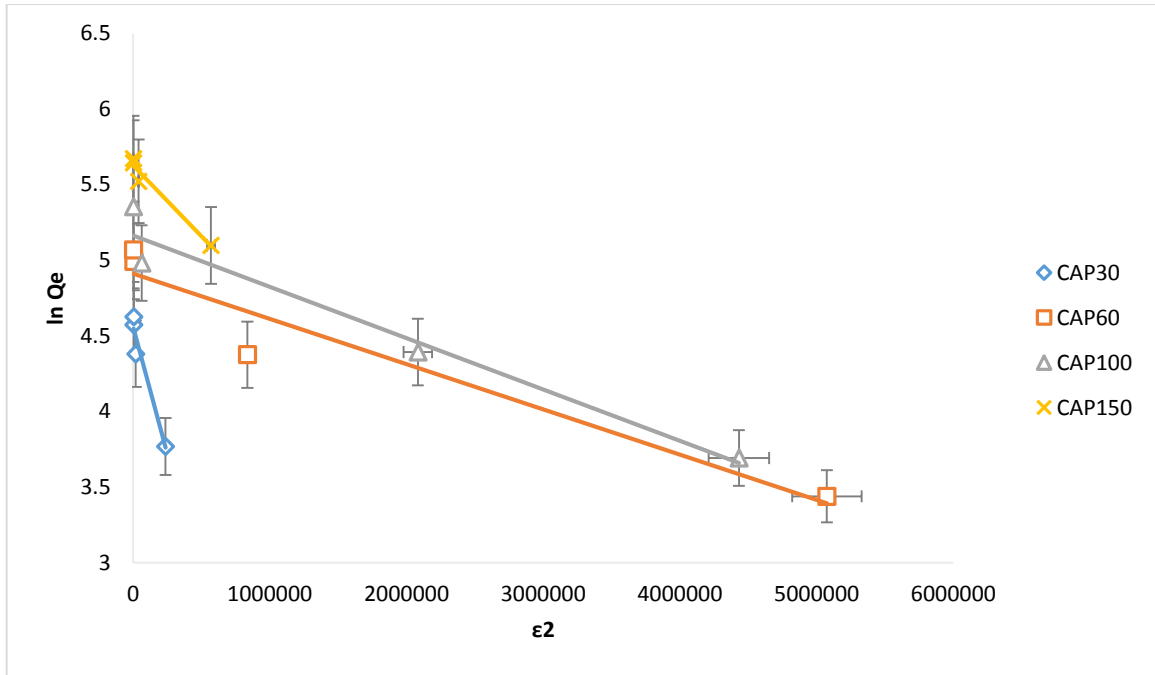


Figure III.9 : représentation linéaire des isothermes de Dubinin et Radushkevich (D-R) des différents carbones activés à la température de 25°C.

Tableau III.2 Valeurs des paramètres des isothermes d'adsorption de méthylorange en utilisant différents modèles (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et Radushkevich).

Paramètres	Des carbons activés			
	CAP30	CAP60	CAP100	CAP150
Isotherme de Langmuir				
$Q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	123,15	165,01	226,75	302,11
$K_L(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0,11	0,35	0,28	0,40
R_L	0,14	0,05	0,06	0,04
$\Delta G^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-11,7	-14,5	-13,9	-14,8
R^2	0,99	0,99	0,99	0,99
SE	$1,48 \times 10^{-4}$	$2,11 \times 10^{-4}$	$1,88 \times 10^{-4}$	$4,46 \times 10^{-5}$
SSE	$3,62 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-4}$	$8,85 \times 10^{-5}$	$6,45 \times 10^{-6}$
Isotherme de Freundlich				
n	0,39	0,35	0,36	0,19
K_F	24,31	44,26	57,74	141,12
R^2	0,97	0,87	0,86	0,90
SE	$3,4 \times 10^{-2}$	7×10^{-2}	8×10^{-2}	$3,5 \times 10^{-2}$
SSE	$1,2 \times 10^{-3}$	26×10^{-3}	27×10^{-3}	$2,5 \times 10^{-3}$
Isotherme de Temkin				
$B(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	26,88	29,13	39,76	42,36
A	1,10	5,20	4,54	20,64
R^2	0,99	0,98	0,98	0,94
SE	0,08	0,21	0,31	0,60
SSE	0,01	0,11	0,21	0,40
Isotherme de Dubinin et Radushkevich				
$Q_{DR}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	95,72	135,88	174,73	278,26
$B(\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-2})$	$0,33 \times 10^{-7}$	$2,99 \times 10^{-7}$	$3,38 \times 10^{-7}$	$9,38 \times 10^{-7}$
$\epsilon(\text{KJ}\cdot\text{mol})$	74,22	835,43	737,49	266,46
R^2	0,93	0,89	0,93	0,94
SE	6×10^{-2}	14×10^{-2}	12×10^{-2}	$3,5 \times 10^{-2}$
SSE	2×10^{-2}	11×10^{-2}	6×10^{-2}	$0,7 \times 10^{-2}$

Tableau III.3: Comparaison de la capacité d'adsorption du méthylorange (MeO) par nos adsorbants préparés avec différents adsorbants reportés dans la littérature .

Adsorbants	Q _m (mg/g)	Références
Liège	16,7	[202]
Chitosane réticulé protoné	89,23	[203]
Son de blé	12,3	[204]
Balle de riz	1,3	[205]
Nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés par un groupe carboxylate	5	[206]
Carbone activé préparé à partir de Prosopis juliflora	10,3	[207]
Montmorillonite intercalée de chitosane	70,4	[208]
Bentonite	118	[15]
Éplucher Egusi (egussi peeling)	13,8	[205]
CAP30	123,1	Présente étude
CAP60	165	
CAP100	226,7	
CAP150	302,1	

III.4.3. Cinétique d'adsorption du MeO (effet de temps du contact)

La figure (III.10) montre que le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'environ 240 min (4 h) pour les quatre CAPs étudiés et que $Q_m\text{CAP150} > Q_m\text{CAP100} > Q_m\text{CAP60} > Q_m\text{CAP30}$. Ceci traduit que la performance de l'adsorbant est liée au rapport d'imprégnation.

III.4.3.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les cinq modèles suivants ont été appliqués sur les cinétiques d'adsorption du MeO par les carbones activés (Figure III.11, Figure III.12, Figure III.13, Figure III.14, Figure III.15):

1. La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre [209] :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{III.9})$$

2. La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre [138] :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad (\text{III.10})$$

3. La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire [140] :

$$Q_t = K_{int}t^{1/2} + C \quad (\text{III.11})$$

4. La forme linéaire du modèle cinétique d'Elovich [210] :

$$Q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{b}\right) \ln t_0 ; \text{ où } t_0 = (1/ab) \text{ et } t \gg t_0 \quad (\text{III.12})$$

5. La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion dans le film liquide [142] :

$$\ln(1 - F) = -K_{fd}t ; \text{ où } F = (Q_t/Q_e) \quad (\text{III.13})$$

où K_1 (min^{-1}), K_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), K_{int} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$) et K_{fd} (min^{-1}) sont respectivement les constantes cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intraparticulaire et diffusion dans le film liquide; Q_t : la capacité d'adsorption au temps t ; Q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre. Dans la relation d'Elovitch, b ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$) est lié à la surface recouverte et à l'énergie d'activation et a ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) est le taux d'adsorption initiale.

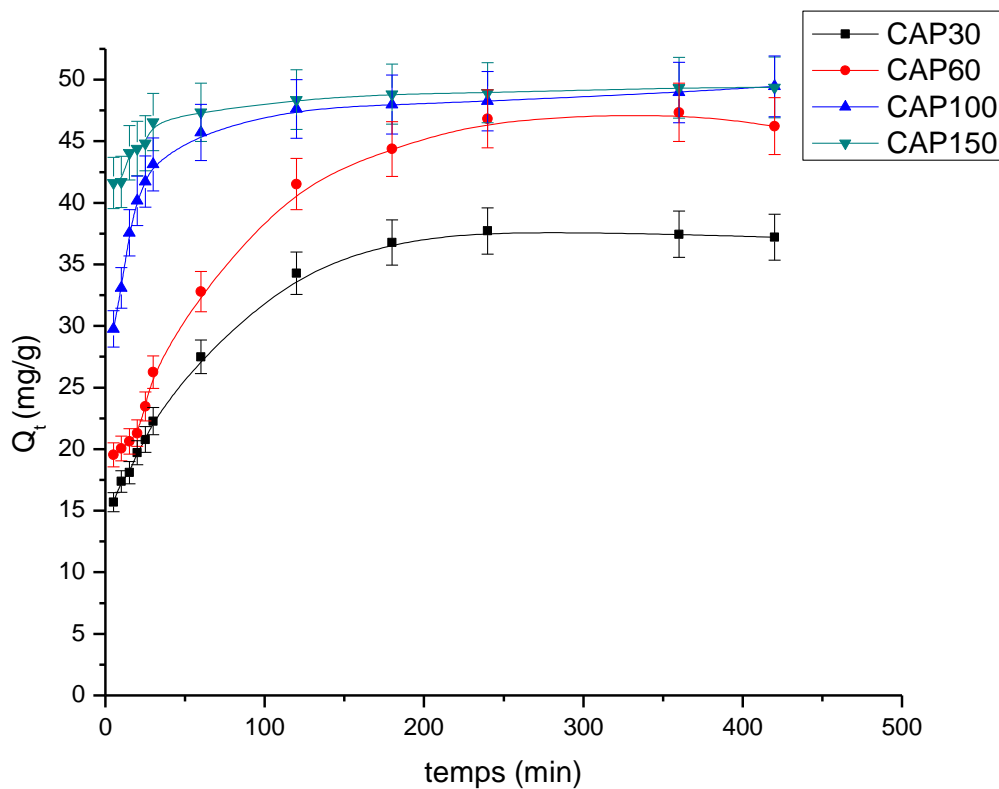


Figure III.10: Cinétiques d'adsorption du méthylorange MeO sur les carbones activés (CAPs) préparés.

La validité des modèles cinétiques est examinée à partir de la valeur du coefficient de détermination linéaire R^2 et des quantités théoriques adsorbées calculées $Q_{e,the}$ reportées dans le Tableau (III.4). Pour

le modèle de diffusion intraparticulaire et l'équation d'Elovich, la valeur du coefficient de détermination obtenue est entre 0,93 et 0,98, ce qui indique une corrélation relativement faible. En revanche, l'application du modèle de pseudo premier ordre conduit à des coefficients de détermination de l'ordre de 0,95. Par contre, les valeurs des coefficients de détermination du modèle cinétique de pseudo second ordre sont entre 0,98 et 0,99 et ceux du modèle de diffusion dans le film liquide sont de l'ordre de 0,99 et donc plus proche de 1 que pour tous les autres modèles.

Les valeurs estimées de $Q_{e,the}$ par les modèles cinétiques de premier ordre, de diffusion intraparticulaire et d'Elovitch (Tableau III.4) ont donné des valeurs différentes par rapport aux valeurs expérimentales. Cependant, pour le modèle de diffusion dans le film liquide, la quantité de matière ($Q_{e,the}$) augmente avec l'augmentation du rapport d'imprégnation des carbones activés. Pour le modèle de pseudo second ordre, la valeur de la vitesse d'adsorption (h) croît avec l'augmentation du rapport d'imprégnation. Par contre, les valeurs des quantités adsorbées $Q_{e,the}$ calculées par les deux modèles (pseudo-second ordre et diffusion dans le film liquide) sont comparables aux valeurs expérimentales $Q_{e,exp}$. Ceci montre que la cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo second ordre et celui de diffusion dans le film liquide pour les CAPs étudiés (Figure III.16). L'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que l'équation de la vitesse de pseudo-second ordre permet de simuler avec un bon accord l'adsorption de colorant méthylorange sur le carbone activé [211]. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine C (Tableau III.4) donnent une idée de l'épaisseur de la couche limite. En effet, plus celles-ci sont grandes et plus l'effet de la couche limite est important. Les courbes $q_t = f(t^{1/2})$ ne passant pas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante. Dans ce cas, d'autres phénomènes cinétiques qui s'ajoutent à la diffusion interparticulaire peuvent aussi contrôler la vitesse d'adsorption. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine (Tableau III.4) pour le modèle de diffusion dans le film liquide augmentent avec l'augmentation du rapport d'imprégnation des carbones activés.

Les vitesses d'adsorption (K_2 , Tableau III.4) obtenues dans le présent travail sont plus rapides comparées à celles rapportées respectivement dans la littérature par Chen et al [31] ($K_2 = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) et Yakout et al [212] ($K_2 = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) pour l'adsorption de MeO sur le charbon actif issu de *Phragmites australis* et *Pinus strobus*.

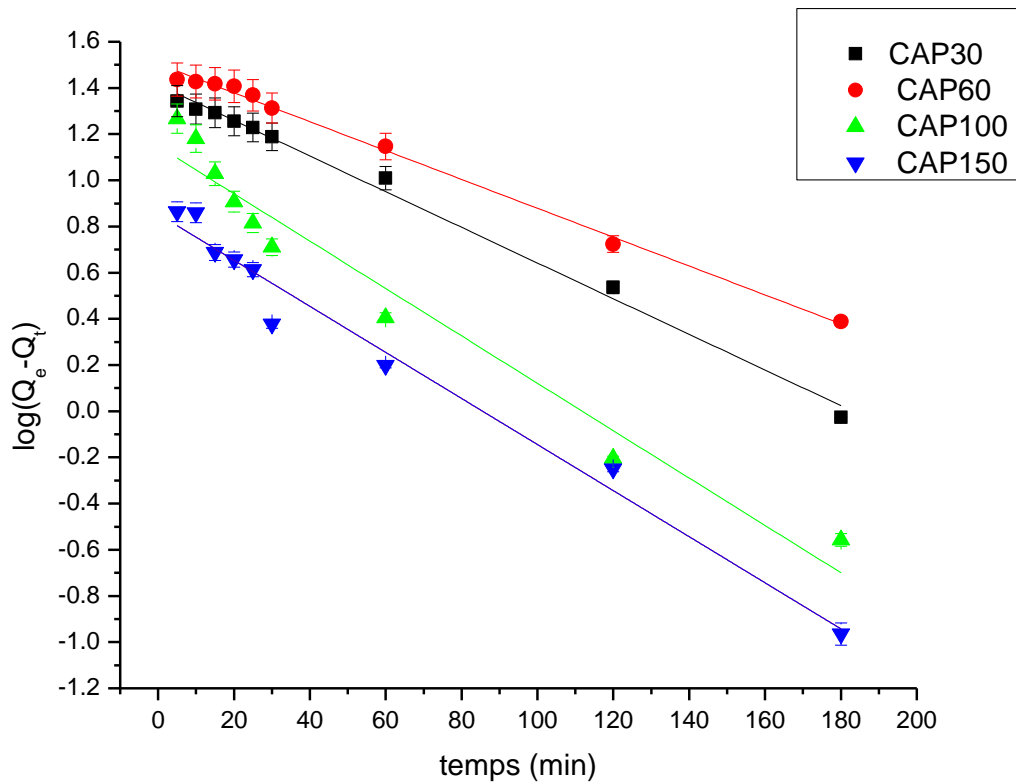


Figure III.11: Modélisation de cinétique d'adsorption de pseudo-premier-ordre du méthylorange MeO sur les carbones activés (CAPs) préparés.

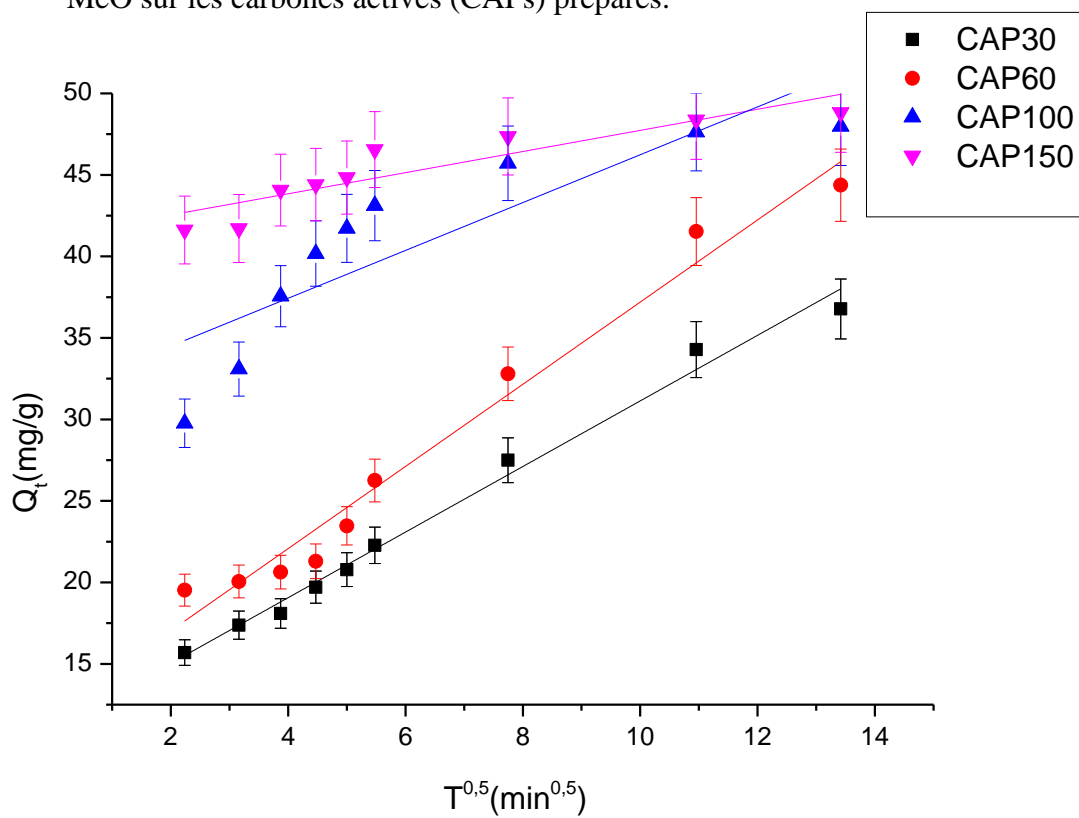


Figure III.12: Modélisation de cinétique d'adsorption par modèle de diffusion intra-particulaire du méthylorange MeO sur les carbones activés (CAPs) préparés.

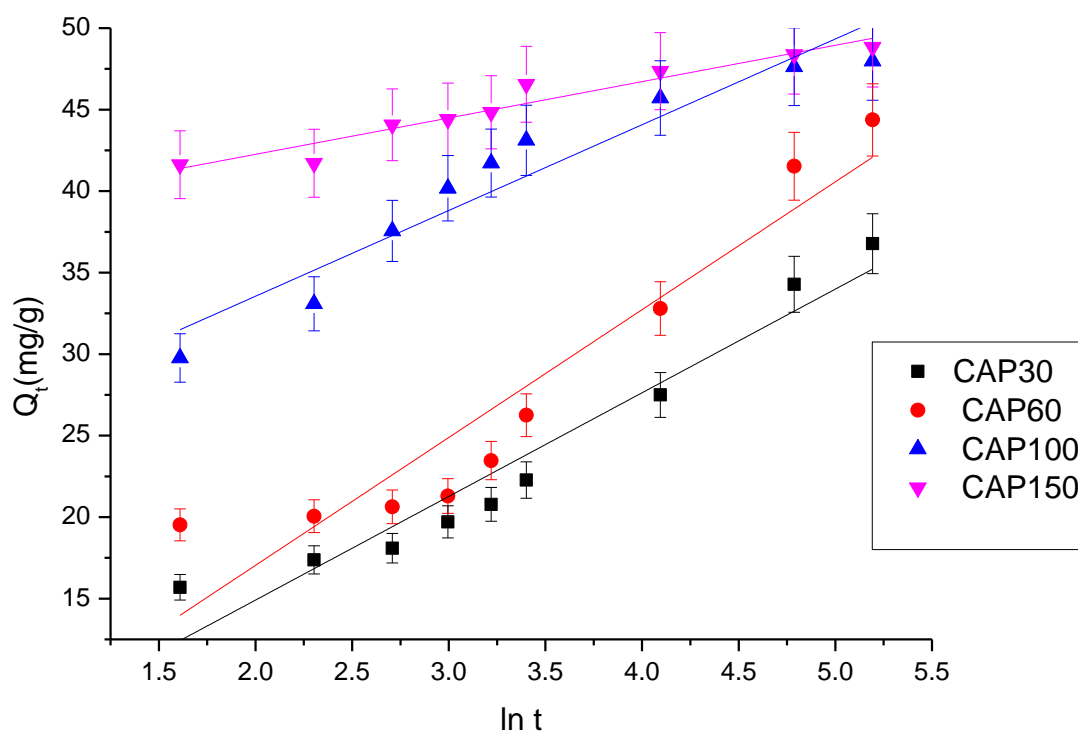


Figure III.13: Modélisation de cinétique d'adsorption par modèle d'Elovich du méthylorange MeO sur les carbones activés (CAPs) préparés.

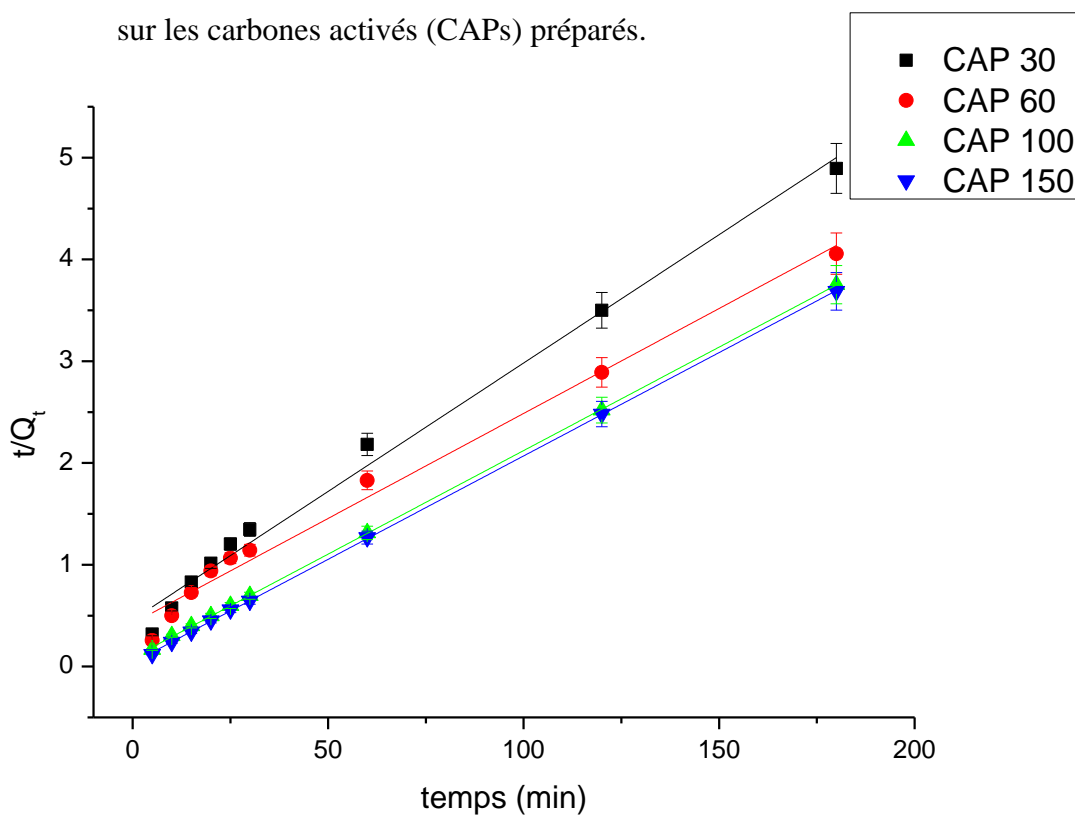


Figure III.14: Modélisation de cinétique d'adsorption de pseudo-deuxième-ordre des différents carbones activés à température de 25°C

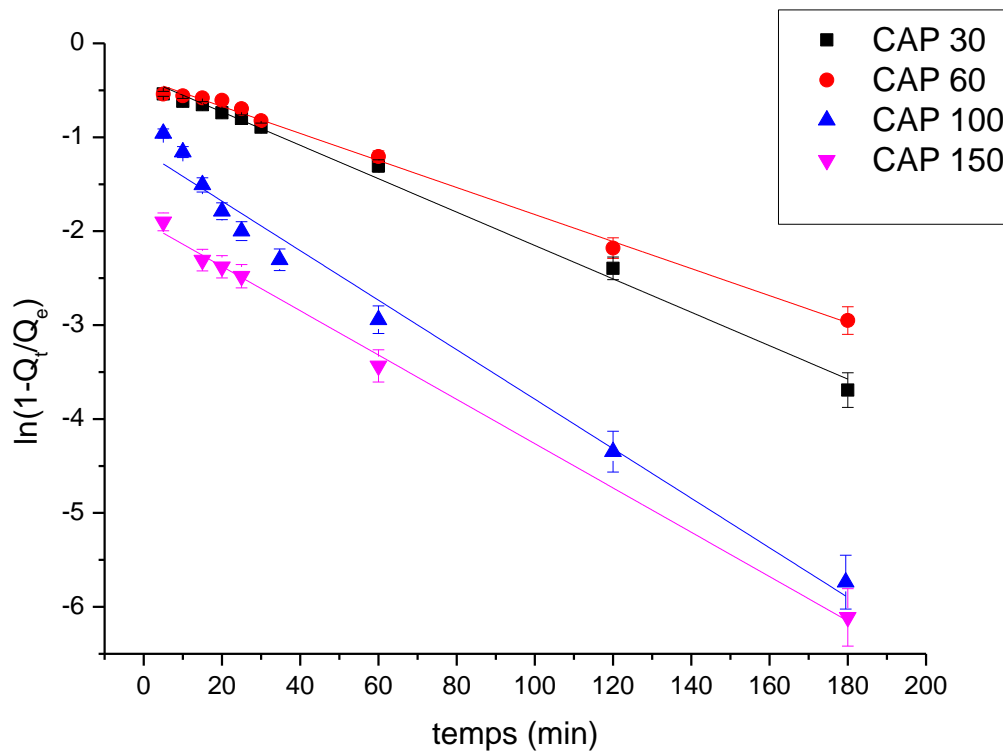


Figure III.15: Modélisation de cinétique d'adsorption par modèle de diffusion dans le film liquide des différents carbones activés à température de 25°C.

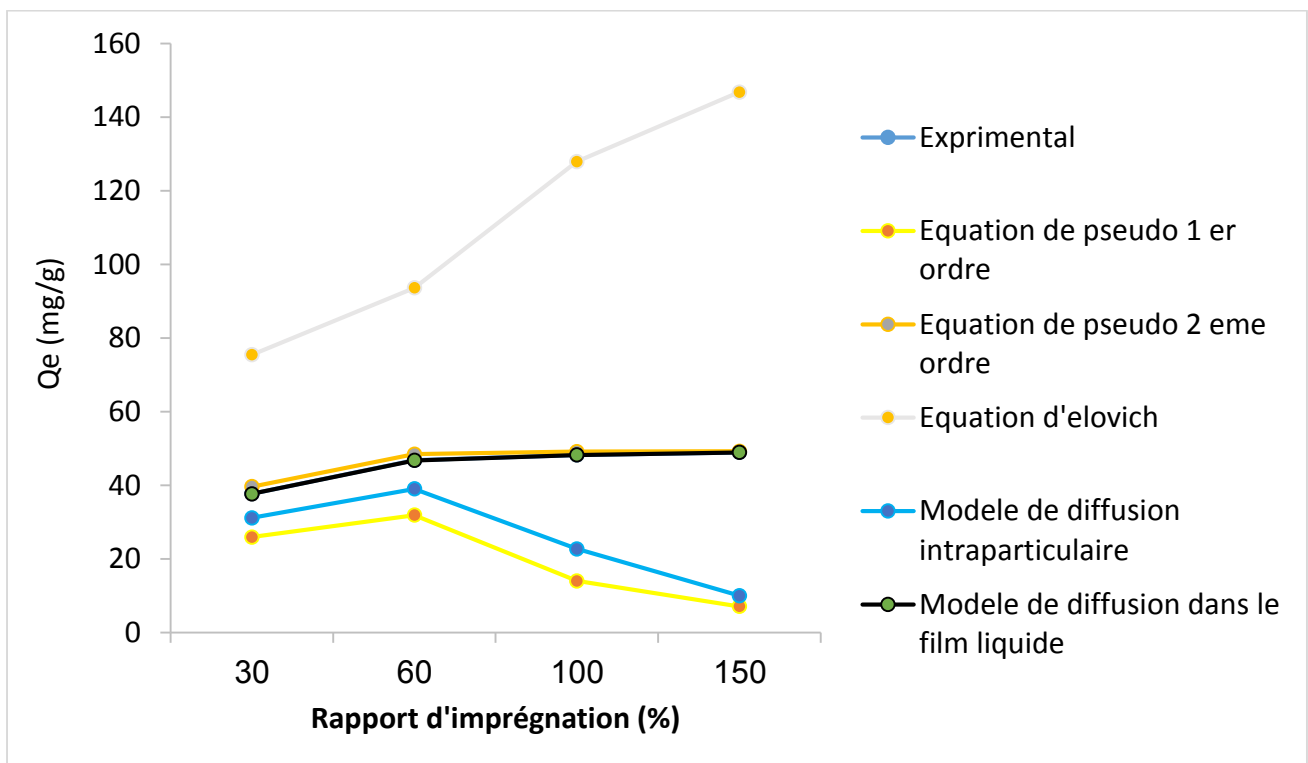


Figure III.16 : Comparaison entre les capacités d'adsorption expérimentales ($Q_{e, \text{exp}}$) et calculées ($Q_{e, \text{the}}$) par différents modèles pour l'adsorption du MeO sur les carbones activés préparés.

Tableau III.4 Comparaison des paramètres des modèles cinétiques pour les différents carbones activés (CAPs) préparés.

Paramètre	Carbone activé			
	CAP30	CAP60	CAP100	CAP150
$Q_{e,exp}(mg \cdot g^{-1})$	37,71	46,81	48,25	48,93
Cinétique pseudo-premier-ordre				
$Q_{e,the}(mg \cdot g^{-1})$	25,95	31,91	14,03	7,13
$K_1(min^{-1})$	0,017	0,014	0,023	0,022
R^2	0,99	0,99	0,95	0,97
SE	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$	6×10^{-2}	4×10^{-2}
SSE	10^{-2}	$0,4 \times 10^{-2}$	$12,3 \times 10^{-2}$	$5,8 \times 10^{-2}$
Cinétique pseudo-second-ordre				
$Q_{e,the}(mg \cdot g^{-1})$	39,63	48,47	49,16	49,23
$K_2(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	0,001	0,001	0,004	0,010
$h(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$	2,17	2,36	11,40	26,39
R^2	0,99	0,98	0,99	0,99
SE	$9,4 \times 10^{-4}$	$8,98 \times 10^{-4}$	$6,157 \times 10^{-5}$	$6,159 \times 10^{-5}$
SSE	0,17	0,16	$7,60 \times 10^{-4}$	$7,61 \times 10^{-4}$
Diffusion intra-particule Weber et Morris				
$Q_{e,the}(mg \cdot g^{-1})$	31,16	39,04	22,73	10,04
K_{int}	2,01	2,52	1,46	0,64
C	11,01	11,99	31,56	41,24
R^2	0,98	0,97	0,71	0,80
SE	$7,6 \times 10^{-2}$	$14,9 \times 10^{-2}$	$31,6 \times 10^{-2}$	10×10^{-2}
SSE	0,17	0,22	0,45	0,20
Model d'Elovich				
$Q_{e,the}(mg \cdot g^{-1})$	75,43	93,63	127,90	146,78
a	151806,42	24893934342	4,13	2,22
b	0,31	0,51	0,03	0,01
R^2	0,93	0,88	0,91	0,92
SE	59×10^{-2}	98×10^{-2}	57×10^{-2}	21×10^{-2}
SSE	0,54	0,80	0,52	0,23
Diffusion dans le film liquide				
$Q_{e,the}(mg \cdot g^{-1})$	37,70	46,78	48,25	48,93
K_{fd}	-0,017	-0,014	-0,026	-0,023
I	-0,37	-0,38	-1,15	-1,90
R^2	0,99	0,99	0,98	0,99
SE	$5,25 \times 10^{-4}$	$3,31 \times 10^{-4}$	15×10^{-4}	$6,05 \times 10^{-4}$
SSE	$5,5 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2}$	50×10^{-2}	3×10^{-2}

III.4.4. Effet de la température

Les paramètres thermodynamiques, tels que l'enthalpie d'adsorption $\Delta_{\text{ads}}H_T$, l'entropie d'adsorption $\Delta_{\text{ads}}S_T$ et l'énergie libre d'adsorption (énergie de Gibbs) $\Delta_{\text{ads}}G_T$ (Tableau III.5), ont été déterminés en traçant $\ln K_L$ en fonction de $1/T$ et à l'aide des équations (III.14), (III.15) et (III.16) suivantes [213; 214] (Figure 17):

$$\ln K_L = \frac{\Delta_{\text{ads}}S_T}{R} - \frac{\Delta_{\text{ads}}H_T}{RT} \quad (\text{III.14})$$

$$K_L = Q_e / C_e \quad (\text{III.15})$$

$$\Delta_{\text{ads}}G_T = -RT \ln K_L \quad (\text{III.16})$$

où K_L est la constante de Langmuir ($L \cdot g^{-1}$); T est la température en K et R la constante des gaz parfaits $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Les résultats ont révélé que la capacité d'adsorption augmente pour une température croissante, donc l'adsorption est de nature endothermique ($\Delta_{\text{ads}}H_T > 0$) et le processus d'adsorption est de type physique ($\Delta_{\text{ads}}H_T$ compris entre 5 et $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [214]. Les valeurs négatives de $\Delta_{\text{ads}}G_T$ indiquent la nature spontanée d'adsorption de MeO sur les carbones activés fabriqués. Il convient de noter que la grandeur des valeurs de $\Delta_{\text{ads}}G_T$ n'est pas dans la gamme d'adsorption multicouche pour laquelle $\Delta_{\text{ads}}G_T$ est généralement supérieure à $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [215; 216]. Les faibles valeurs positives des variations de l'entropie $\Delta_{\text{ads}}S_T$ indiqueraient une augmentation du désordre lors de l'adsorption de MeO qui pourrait résulter du déplacement de l'eau adsorbée.

Tableau III.5 Paramètres thermodynamiques des différents carbones activés (CAPs) préparés.

biochar	$\Delta_{\text{ads}}H_T$ ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta_{\text{ads}}S_T$ ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$\Delta_{\text{ads}}G_T$ ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)			Q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)		
			17 °C	25 °C	45 °C	17 °C	25 °C	45 °C
CAP30	17,23	0,09	-10,52	-11,72	-13,32	133,86	123,15	131,92
CAP60	21,10	0,11	-12,67	-14,57	-16,18	141,84	165,01	187,26
CAP100	9,74	0,07	-12,89	-13,97	-15,19	177,93	226,75	273,97
CAP150	12,43	0,09	-13,87	-14,89	-16,49	198,41	302,11	340,13

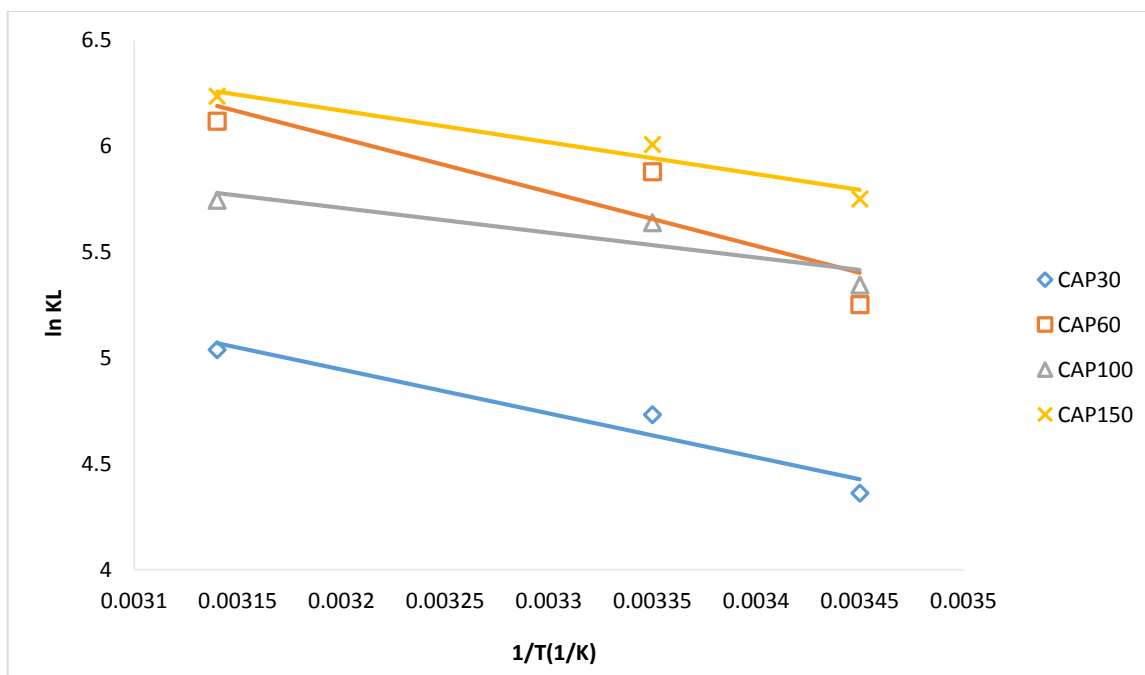


Figure III.17 : Représentation de $\ln (K_L)$ en fonction de la température ($1/T$).

III.4.5. Effet de force ionique

Les eaux usées industrielles et notamment les eaux usées de la teinturerie contiennent beaucoup des sels qui ont un effet direct sur l'adsorption des colorants anioniques (acides) ; donc il est très important d'évaluer l'effet de la salinité (force ionique) sur l'adsorption.

Un certain nombre de forces intermoléculaires ont été suggérées pour expliquer l'aggrégation de colorant, ces forces comprennent : les forces de van der Waals, les forces d'ion-dipôle, et les forces dipôle-dipôle, qui se produisent entre les molécules de colorant en solution [217].

Dans cette étude, on a pris le NaCl comme modèle pour étudier son effet sur l'élimination de colorant anionique (acide) « méthylorange » par le carbone activé CAP150.

La variation de la quantité adsorbée de colorant en fonction de la concentration en NaCl ajoutée à la solution jusqu'à la concentration de 1 mol.L^{-1} est illustrée sur la Figure III.18.

Les résultats de cette étude montrent que l'augmentation de la concentration en NaCl de 0 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ n'affecte presque pas la quantité adsorbée, par contre l'augmentation de la concentration en NaCl de $0,5$ à 1 mol.L^{-1} entraîne une très faible diminution de la quantité d'adsorption de colorant par le carbone activé CAP150.

Pour le matériau CAP150, la quantité d'adsorption de colorant à la concentration de NaCl la plus élevée (1 mol.L^{-1}) n'est que $46,62 \text{ mg /g}$ pour le colorant, par rapport à la quantité d'adsorption déterminée en absence de sel $49,75 \text{ mg /g}$. L'explication la plus possible est la concentration élevée des ions Cl^- en solution qui empêche l'adsorption de colorant, puisque Cl^- entre en compétition avec

cette molécule pour les sites libres qui existent au niveau de la surface des adsorbants chargés positivement (pH_{pzc} de carbone activé CAP150 supérieur de pH de la solution). Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature dans lesquelles les forces électrostatiques sont répulsives, une augmentation de la force ionique a pour effet de diminuer l'adsorption [218 ; 219].

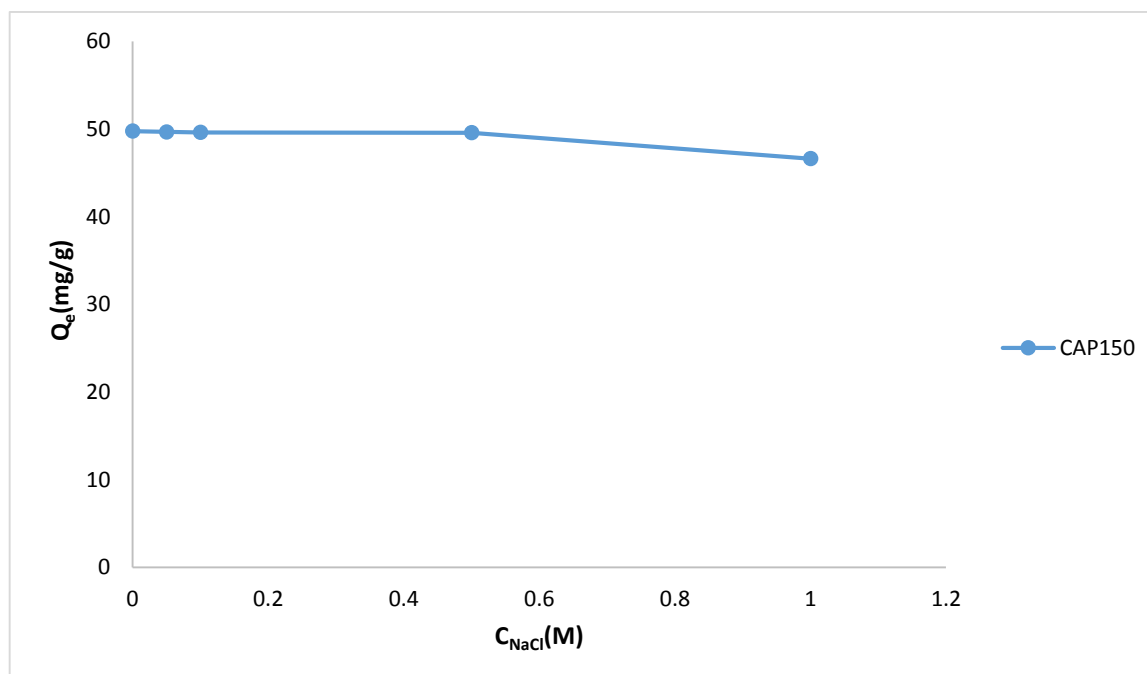


Figure III.18 : Effet de la force ionique de la solution sur la capacité d'adsorption de colorant méthylorange, conditions expérimentales: concentration initiale de colorant 50 mg/L; masse de carbone activé 0.05g; volume total de la solution 50 mL; $T=25$ °C; $pH=4$.

III.5. La désorption du méthylorange (régénération du carbone activé)

L'expérience de désorption du MeO préalablement adsorbé sur le carbone activé CAP150, a été réalisée par mise en contact avec un agent de désorption de solution aqueuse de NaOH (0,01N) dans le but de comparer le taux et la limite de désorption.

Tableau III.6 : paramètre cinétique déduites par désorption du MeO sur le carbone activé CAP150 par le NaOH.

Adsorbant	Q_{ads} (mg/g)	$Q_{dés}$ (mg/g)	$[MeO]_{dés}$ (mg/L)	Taux de désorption (%)
CAP150	350,35	350,35	49,65	100

Le Tableau III.6 présente l'effet de NaOH sur la désorption de MeO à partir de la surface de carbone activé CAP150. Nous pouvons remarquer (Tableau III.6) que l'utilisation de NaOH comme agent de

désorption entraîne une bonne régénération de carbone activé CAP150 avec de taux de désorption (le pourcentage désorbé) de 100 % c'est - à - dire la désorption du méthylorange est complète et la récupération près de 100 % pour le carbone activé le plus performant CAP150 de l'ensemble de MeO adsorbé sur ce dernier au cours de premier cycle.

Ce pourcentage pourrait s'expliquer par l'augmentation des sites chargés négativement à pH basique, facilitant la désorption de MeO de la surface de carbone activé CAP150 par la formation des forces répulsives [220].

III.6. Discussion des résultats d'adsorption sur la base des propriétés chimiques des échantillons

Une forte corrélation de basicité et acidité des surfaces des carbones activés (CAPs) avec la capacité maximale d'adsorption pour le colorant acide (anionique) « méthylorange ».

Le colorant est clairement illustré à la figure III.19 et à la figure III.20 Par exemple, avec les échantillons CAP30, CAP60 et CAP100, l'élimination du colorant à 25°C ($R^2 = 0,97$) présente une forte corrélation, il y a une augmentation de la capacité maximale d'adsorption respectivement avec l'augmentation de l'acidité, mais l'élimination à 25 °C ($R^2 = 0,98$) présente cependant une forte corrélation (comparée à celle de l'acidité) il y a une augmentation de l'élimination de colorant acide (anionique) avec l'augmentation de la basicité des échantillons CAP60, CAP100 et CAP150 respectivement.

Les charbons actifs sont des matériaux à caractère amphotère ; ainsi, en fonction du pH de la solution, leurs surfaces pourraient être chargées positivement ou négativement. À $pH > pH_{pzc}$, la surface du carbone activé devient chargée négativement favorisant l'adsorption d'espèces cationiques. Sur d'autre part, l'adsorption des espèces anioniques sera favorisée à $pH < pH_{pzc}$ [221]. Dans le présent travail le pH initial de la solution aqueuse de colorant a été fixé à 4. Si les interactions électrostatiques constituaient le principal mécanisme d'adsorption, le colorant anionique (acide) serait devrait avoir une plus grande affinité pour les échantillons CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 ($pH < pH_{pzc}$). Néanmoins, deux mécanismes d'adsorptions parallèles, l'un impliquant des interactions électrostatiques et un second impliquant des interactions dispersives étaient rapport pour expliquer l'adsorption de matières organiques dans les carbones activés [222]; ainsi, on ne peut pas expliquer que le rôle des interactions électrostatiques. De plus, à $pH < pH_{pzc}$ des CAPs, la surface de carbone activé a plus de charges positives que négatives. Ainsi, dans des conditions très acides, les groupes carboxyliques sont probablement protonés et l'interaction qui pourrait se produire entre la surface du carbone activé et le colorant anionique (MeO) pourrait être favorisée par les interactions H – π entre le système π aromatique de MeO et les groupes –OH et –COOH [223].

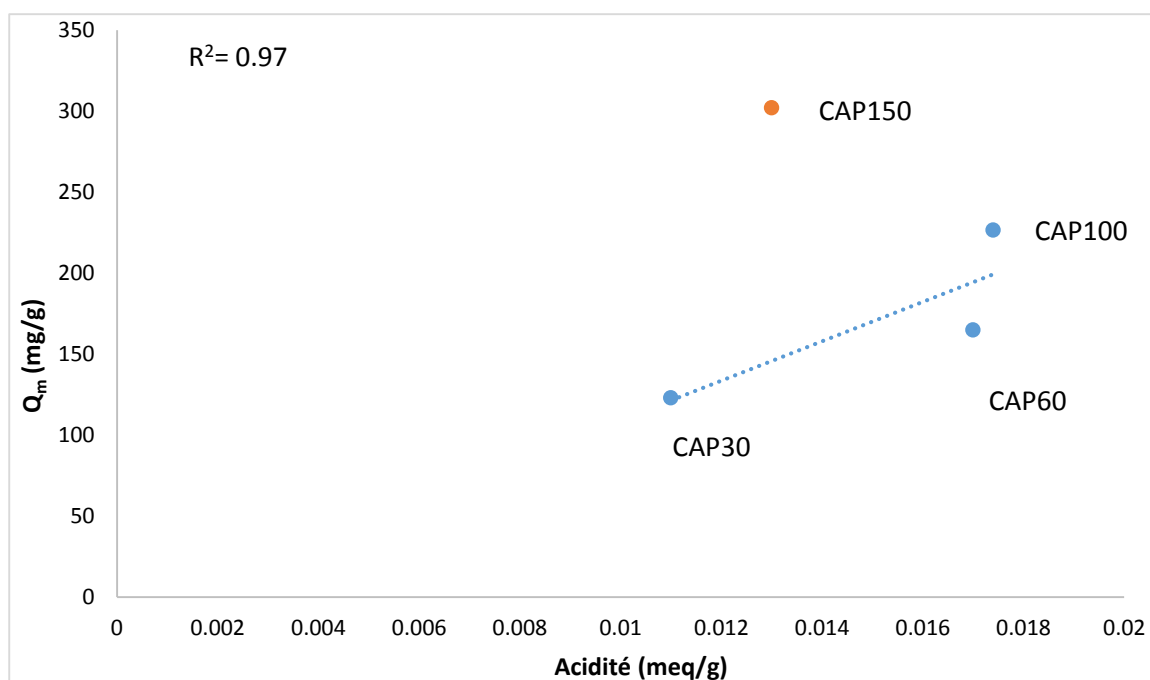


Figure III.19 : Corrélation entre l'acidité des échantillons CAPs et la capacité maximale d'adsorption de colorant acide (anionique) «methylorange».

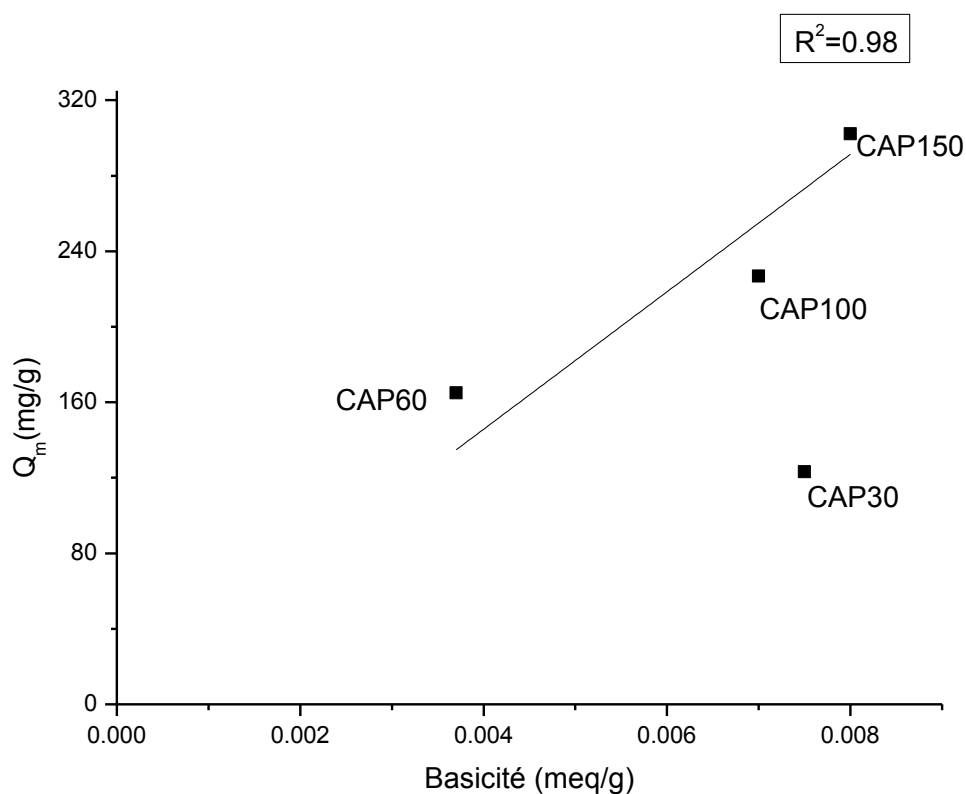


Figure III.20: Corrélation entre la basicité des échantillons CAPs et la capacité maximale d'adsorption de colorant acide (anionique) «methylorange»

III.7. Discussion des résultats d'adsorption sur la base des propriétés texturales des échantillons

L'adsorption de colorant pour les différents carbones activés peut être expliquée presque entièrement par les différences de texture des échantillons préparés. Une corrélation significative a été établie entre les propriétés de texture des carbones activés et l'élimination de la couleur de MeO. Par exemple, pour les échantillons CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150, l'élimination de colorant augmente avec l'augmentation de S_{BM} ($S_{més0}$) à 25 °C (Figure III.21) ($R = 0,93586$). Un comportement similaire est observé pour les échantillons CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150, par rapport à S_{micro} « indice d'iode » (25 °C). Ces observations démontrent que les propriétés texturales des matériaux étudiés peuvent expliquer le comportement de ces adsorbants envers le colorant acide méthylorange.

Le point (0,0) n'est pas sur la droite de corrélation de la Figure III.21, cela indique une mauvaise corrélation du fait qu'un échantillon de volume microporeux significatif pourrait ne pas adsorber le méthylorange. En réalité, c'est seulement une fraction des microspores qui participe à l'adsorption de MeO. En revanche, de fortes corrélations entre S_{micro} « indice d'iode » et la capacité d'adsorption maximale pour le colorant basique (BM) sont clairement illustrées à la figure III.22.

Par exemple, pour les échantillons CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 l'élimination du colorant à 25 °C ($R = 0,99477$) a augmenté respectivement avec l'augmentation de (S_{micro}) « indice d'iode » à 25 °C (Figure III.22), ce qui indique qu'une certaine fraction des micropores est également occupée par des molécules de BM. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Graham qui a indiqué une taille minimale de pore de 1,33 nm indispensable pour l'adsorption du BM [193] et les travaux de Kasaoka et al [188], qui ont rapporté que l'adsorption peut avoir lieu seulement quand le diamètre de pore est environ 1,7 fois plus grand que la largeur des molécules (> 1 nm pour la molécule de BM). Ainsi, le BM qui n'est pas généralement considéré comme étant capable d'entrer dans les pores d'un diamètre moyen plus petit que 1,0 nm peut entrer dans des supermicropores (microspores plus larges) qui sont présents dans les carbones activés préparés. C'est probablement l'une des raisons principales de la capacité d'adsorption plus élevée du BM dans les carbones activés préparés par rapport au colorant MeO.

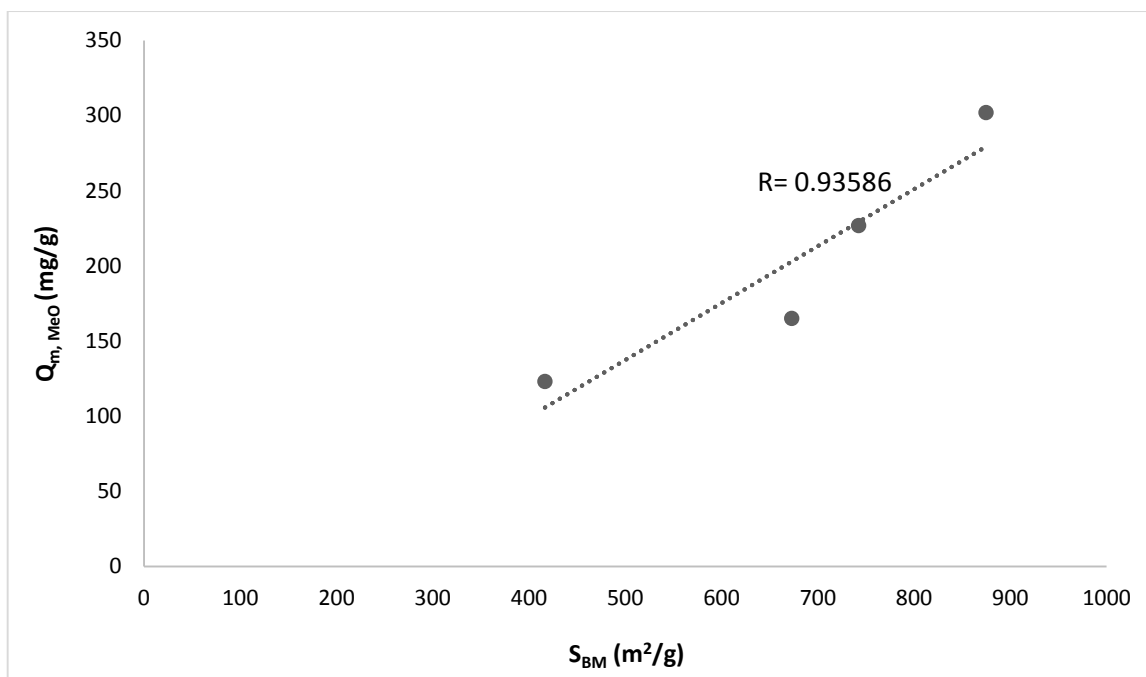


Figure III.21: Capacité d'adsorption maximale en méthylorange (MeO) par des carbones activés CAPs préparés en fonction de la surface du BM (S_{BM}).

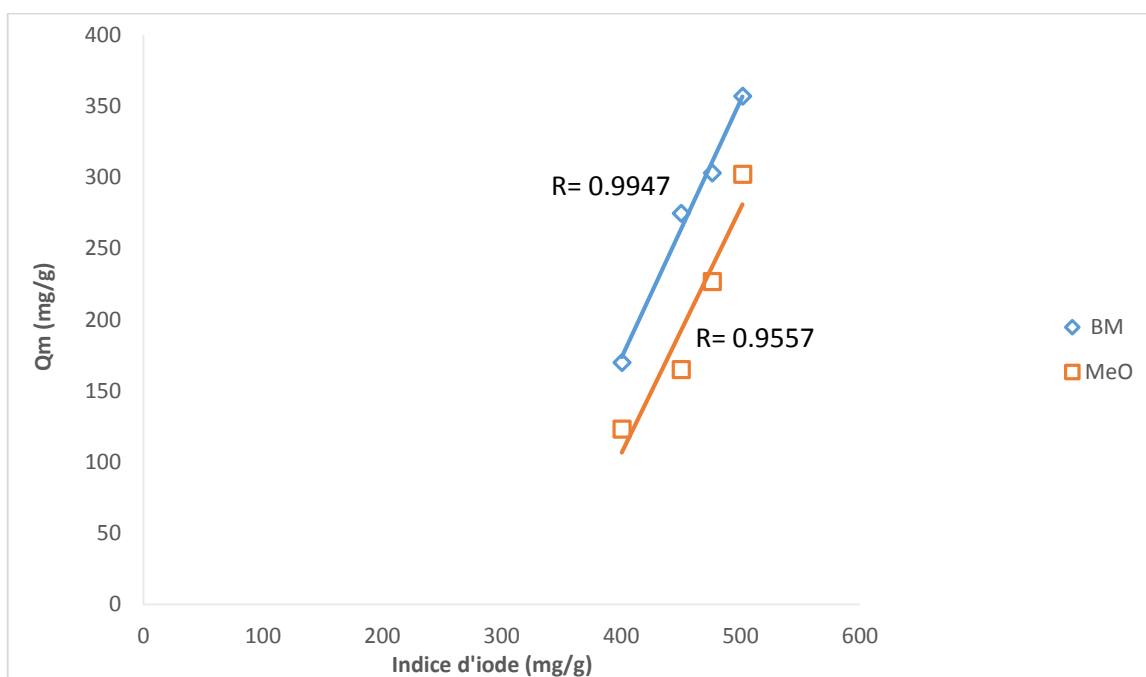


Figure III.22 : Capacité d'adsorption maximale du colorant basique bleu de méthylène (BM) et du colorant acide méthylorange (MeO) des carbones activés (CAPs) préparés en fonction de l'indice d'iode.

III.8. Mécanisme d'adsorption de méthylorange

Il faut noter que, la diffusion intra-particulaire n'est pas le seul mécanisme qui gouverne l'adsorption de colorant du méthylorange par les quatre carbones activés ; d'autres mécanismes peuvent être impliqués simultanément dans le processus d'adsorption de ce système (MeO/CAPs). Les spectres IRTF présentent des groupes fonctionnels qui peuvent être impliqués dans le mécanisme d'adsorption de colorant du méthylorange. L'examen des spectres IRTF des carbones activés fabriqués montre l'apparition de trois bandes d'adsorption (-C-OH, -COOH, C=C) (confirmé par le titrage de Bohem) qui peuvent être traduisent l'existence des interactions entre la molécule de colorant du méthylorange et les sites actifs de la surface des carbones activés.

Le groupe hydroxyle O-H entre dans la constitution de la liaison hydrogénée entre le méthylorange et la surface de carbone activé. La liaison hydrogénée s'est produite entre des atomes donneurs de H (c'est-à-dire ; azote et oxygéné) de la molécule de colorant acide (anionique) et des groupes hydroxyles (accepteurs de H) de la surface des carbones activés.

Le groupe aromatique C=C, intervenir dans des interactions hydrophobes (apolaires) de type π - π (Schéma III.2). Pour les colorants anioniques, l'adsorption est régie par des interactions π entre les sites basiques de la surface du substrat (le groupe accepteur d'électron π de l'anneau aromatique) et les électrons libres des molécules de colorant (le groupe donneur d'électron π de l'anneau aromatique) [224; 225].

Concernant les groupes acides carboxyliques ; ceux-ci jouent un rôle de donneur d'électrons alors que le noyau aromatique des composés organiques (MeO) joue le rôle d'accepteur d'électrons. L'adsorption est possible grâce à des interactions n- π entre le donneur et l'accepteur d'électrons.

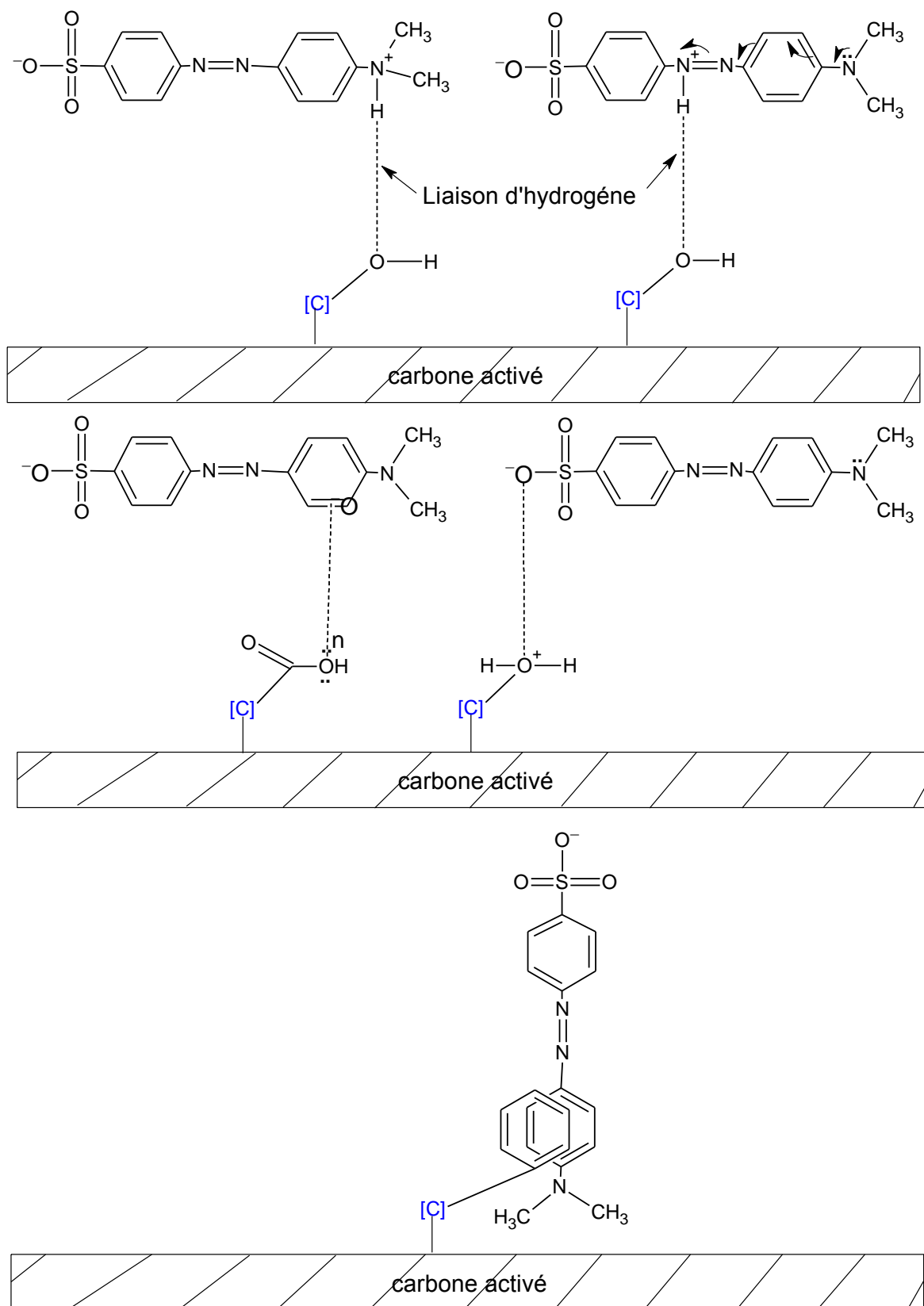


Schéma III.2 : Illustration schématique des mécanismes proposés pour d'adsorption de MeO par les quatre carbones activés CAPs.

Conclusion générale

IV. Conclusion générale

Nous avons étudié l'adsorption du colorant méthylorange (MeO) comme molécule modèle pour l'étude de l'élimination (l'enlèvement) des polluants, des colorants anioniques (acides) par des carbones activés fabriqués à partir de roseau commun (*Phragmites australis*) de sed-ksob de la région de M'sila (Algérie), qui est un précurseur naturel (biomasse) très abondant.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude du processus d'activation des matériaux CAPs, il s'agit de l'étude du rendement de la production et de burn-off (perte de masse) issues de l'activation.

Dans la deuxième partie nous avons mis l'accent sur l'étude de la nature chimique de la surface et la texture des carbones activés préparés. La caractérisation de la chimie de surface des matériaux (carbones activés) a été menée par titrage sélectif (dosage de Boehm), analyse thermogravimétrique (ATG), analyse spectroscopique infrarouge (IRTF), mesure de pH de point de la charge nulle (pH_{pzc}). La texture poreuse a été étudiée par l'adsorption du bleu de méthylène (BM), mesure de l'indice d'iode et l'adsorption/désorption de l'azote à 77,147 K.

Les propriétés physico-chimiques des carbones activés fabriqués par activation phosphorique de roseau commun (*Phragmites australis*) et en particulier les propriétés texturales (surface mesurée par l'adsorption du BM, indice d'iode et l'adsorption de N_2 à 77,147 K) dépendent fortement du rapport d'imprégnation en acide phosphorique. Les valeurs les plus élevées de la surface spécifique BM ($874 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et de l'indice de l'iode ($501 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ont été obtenues pour un rapport d'imprégnation de 150 % par contre la valeur la plus élevée de la surface totale BET a été obtenue pour un rapport d'imprégnation de 100% ($1523,96 \text{ m}^2/\text{g}$).

Les rapports d'imprégnation faibles ($X_p \leq 60\%$ en masse) permettent d'obtenir des carbones activés microporeux et de surface spécifique totale ($S_{\text{BET}} \sim 1050 \text{ m}^2/\text{g}$). L'utilisation de forts rapports $\sim 150\%$ permet d'obtenir des carbones activés presque exclusivement mésoporeux de surface spécifique totale d'environ $1380 \text{ m}^2/\text{g}$ et de volume poreux totale égal à $1,03 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Les valeurs de pH_{pzc} de la majorité des carbones fabriqués préparés sont inférieures à 7, indiquant la nature légèrement acide de la surface de ces matériaux. Le titrage sélectif (dosage de Boehm) a montré que l'activation phosphorique favorise la formation de groupes chimiques, principalement groupes phénoliques et carboxyliques. Pour la détermination qualitative des fonctions de surface, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge (IRTF), qui nous a permis d'identifier respectivement les signaux majoritaires qui caractérisent les fonctions d'acide, alcool ou phénol, alcane, cycles aromatiques, amine

et les composés phosphocarbonés. On remarque que l'intensité des bandes augmente au fur et à mesure que le rapport d'acide phosphorique croit.

L'analyse par l'ATG montre une première perte de masse au-dessous de 200°C, attribuée à l'élimination de l'eau liée (l'eau physisorbée dans les micropores et les mésopores). La deuxième petite perte de masse mesurée sur le plateau entre 200°C et 600°C peut être interprétée en terme de décomposition des groupes chimiques de surface oxygénés.

La troisième partie qui est consacré à la contribution de l'étude de l'adsorption de colorant organique anionique « méthylorange » qui appartient de la famille des colorants anioniques (acides) de l'industrie textile. L'influence de différents paramètres expérimentaux a été étudiée : la concentration, le temps de contact, effet de la température, effet du pH de milieu, effet de la force ionique (salinité) sur l'adsorption du MeO et la désorption du MeO.

Les études des isothermes d'adsorption du méthylorange (MeO) sur les carbones activés fabriqués à partir de roseau commun indiquent que le modèle de Langmuir décrit très bien le processus d'adsorption à l'équilibre. La cinétique d'adsorption de MeO est décrite par un modèle du second ordre et de diffusion dans le film liquide. Les interactions de diffusion favorisent l'adsorption de colorant sur les carbones activés fabriqués. L'étude thermodynamique révèle que l'augmentation de la température favorise l'adsorption de MeO et le processus d'adsorption est endothermique et de type physique.

Le pH peut affecter la charge superficielle du support et la structure moléculaire de l'adsorbat (MeO), le pH_{pzc} de la CAP30 est égal à 6,66. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pHs sont supérieurs au pH_{pzc} . Comme le colorant utilisé est acide, sa dissolution dans l'eau fait libérer l'ion de charge négative (anion SO_3^-). Cela explique que l'adsorption est plus remarquable quand le pH inférieur à la valeur de 6,66, néanmoins, cette perte de performance, au fur et à mesure que le pH augmente, montre que la réaction est plutôt complexe et loin d'être une simple attraction électrostatique entre espèces de charge opposées. La variation de la quantité adsorbée de colorant méthylorange par les carbones actives CAP60, CAP100, CAP 150 est relativement faible.

L'effet de la force ionique montre que la quantité adsorbée diminue légèrement par l'addition du sel NaCl à la solution de colorant. La désorption par l'agent NaOH est totale (100%) s'explique par l'augmentation des sites chargés négativement à pH basique, facilitant la désorption de MeO de la surface de carbone activé CAP150 par la formation des forces répulsives. Donc l'adsorption du MeO est réversible.

Les différences dans les propriétés texturales des carbones activés peuvent expliquer l'adsorption de colorants sur les échantillons, indiquant que la texture joue un rôle clé dans le processus d'adsorption. Les carbones activés préparés à partir du roseau commun (*Phragmites australis*) activés par H_3PO_4 sont des adsorbants efficaces. Vu les quantités adsorbées et les cinétiques rapides, ces matériaux sont applicables dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

Références bibliographiques

Références

- [1] I. PETRINIC, N.P. RAJ ANDERSEN, S. SOSTAR-TURK et A.M. LE MARECHAL, The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration, *Dyes Pigm* 74, (2007) 512-518.
- [2] F.A. BATZIAS et D.K. SIDIRAS, Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *Bioresour. Technol* 98, (2007) 1208-1217.
- [3] I.A.W. TAN, B.H. HAMEED et A.L. AHMAD, Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon, *Chem. Eng* 127, (2007) 111-119.
- [4] H. MANSOUR, O. BOUGHZALA, D. DRIDI, D. BARILLIER, L. CHEKIR-GHEDIRA et R. MOSRATI, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *J. Water Sci* 24, (2011) 209-238.
- [5] Y. CHEN-LU et J. MCGARRAHAN, Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization, *J. Hazard. Mater* B127, (2006) 40-47.
- [6] A. HOUAS, I. BAKIR, M. KSIBI et E. ELALOUI, Étude de l'élimination du bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA40, *J. Chim. Phys* 96, (1999) 479-486.
- [7] S. KACHA, M.S. OUALI et S. ELMALEH, Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium, *J. Water Sci* 10, (1997) 233-248.
- [8] G. CRINI, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog. Polym. Sci* 30, (2005) 38-70.
- [9] G. CRINI, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal, *Bioresour. Technol* 97, (2006) 1061-1085.
- [10] E. GUIBAL, Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents, *Sep. Purif. Technol* 38, (2004) 43-74.
- [11] S.J. ALLEN, Types of adsorbent materials. Dans : Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters, MCKAY G. (éd.), CRC Press, Boca Raton, États-Unis, (1996) chap. 5, pp. 59-97.
- [12] M.V. SUBBIAH et D.S. KIM, Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies, *Ecotoxicol. Environ. Saf* 128, (2016) 109-117.
- [13] O. KHELIFI, I. MEHREZ, M. YOUNSI, M. NACEF et A.M. AFFOUNE, Adsorption du méthylorange sur un biosorbant à base de noyaux de mangue, *Larhyss J* 36, (2018) 145-156.
- [14] A.A. JALIL, S. TRIWAHYONO, S.H. ADAM, N.D. RAHIM, M.A. AZIZ, N.H. HAIROM, N.A. RAZALI, M.A. ABIDIN et M.K. MOHAMADIAH, Adsorption of methyl orange from aqueous solution on to calcined Lapindo volcanic mud, *J. Hazard. Mater* 181, (2010) 755-762.

- [15] A. BELLIFA, M. MAKHLOUF et B Z H. HECHEMI, Comparative study of the adsorption of methyl orange by bentonite and activated carbon, *Acta. Phys. Pol. A* 132, (2017) 466-468.
- [16] S. KONER, B. KUMAR SAHA, R. KUMAR et A. ADAK, Adsorption kinetics and mechanism of methyl orange dye on modified silica gel factory waste, *Int. J. Curr. Res* 3, (2011) 128-133.
- [17] Y. CHEN, Y. ZHU, Z. WANG, Y. LI, L. WANG, L. DING, X. GAO, Y. MA et Y. GUO, Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process, *Adv. Colloid Interface Sci* 163, (2011) 39-52.
- [18] J. AVOM, J. KETCHA MBADCAM, M R L. MATIP et P. GERMAIN, Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale, *Afr. J. Sci. Technol* 2, (2001) 1-7.
- [19] M. SOLEIMANI et T. KAGHAZCHI, Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones - an agricultural waste, *Bioresour. Technol* 99, (2008) 5374-5383.
- [20] O. IOANNIDOU et A. ZABANIOTOU, Agricultural residues as precursors for activated carbon production - a review, *Renew. Sust. Energ. Rev* 11, (2007) 1966-2005.
- [21] A. REFFAS, V. BERNARDET, B. DAVID, L. REINERT, M. DUBOIS, M. BENCHEIKHLECINE et L. DUCLAUX, Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: characterization and adsorption of Methylene Blue and Nylosan Red N-2RBL, *J. Hazard. Mater* 175, (2010) 779-788.
- [22] A. BOUGUETTOUCHA, A. REFFAS, D. CHEBLI, T. MEKHALIF et A. AMRANE, Novel activated carbon prepared from an agricultural waste, *Stipa tenacissima*, based on ZnCl₂ activation-characterization and application to the removal of methylene blue, *Desalin. Water Treat* 57, (2016) 24056-24069.
- [23] H. LAKSACI, A. KHELIFI, M. TRARI et A. ADDOUN, Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides, *J. Clean. Prod* 147, (2017) 254-262.
- [24] B. BELHAMDI, Z. MERZOUGUI, M. TRARI et A. ADDOUN, A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of L-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones), *J. Appl. Res.Tech* 14, (2016) 354-366.
- [25] SUHAS, P J M. CARROTT et M M L. RIBEIRO CARROTT, Lignin from natural adsorbent to activated carbon, *Bioresour. Technol* 98, (2007) 2301-2312.
- [26] H. MARSH et F. RODRIGUEZ-REINOSO. *Activated carbon*. 1^{ère} édition, Elsevier Science, Paris, France, (2006) 554 p.

- [27] G. ZIZHANG, B. XIAO, Z. JIAN, L. HAI, C. CHENG, Z. CHENGLU et W. JING, Activated carbons with well-developed microporosity prepared from *Phragmites australis* by potassium silicate activation, Jour. of the Taiwan Insti. of Chem. Eng 45, (2014) 2801-2804.
- [28] S. SHI, J. LV, Q. LIU, F. NAN, J. FENG, S. XIE, Optimized preparation of *Phragmites australis* activated carbon using the Box-Behnken method and desirability function to remove hydroquinone, Ecoto. and Envir. Safe 165, (2018) 411-422.
- [29] H. AHMET, G. SINEM, Ö Y. ZIYA, Activated Carbon Pruduction and Characterization Studies from Cane (*Phragmites australis*) by Microvave Assisted Pyrolysis Process, Nanoscience and Nanometrology 6, (2020) 1-4.
- [30] Z. GUO, J. ZHANG, H. LIU, Ultra-high Rhodamine B adsorption capacities from an aqueous solution by activated carbon derived from *Phragmites australis* doped with organic acid by phosphoric acid, RSC Advances 6, (2016) 2046-2069.
- [31] C. SUHONG, Z. JIAN, Z. CHENGLU, Y. QINYAN, L. YAN, L. CHAO, Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*, Desalination 252, (2010) 149-156.
- [32] P. BERNIER, S. LEFRANC, Le carbone dans tous ses états, gor. Bre. Sci. pub, (1997) 584.
- [33] R C. BANSAL, J B. DONNET, F. STOECKLI AND M. DEKKER, Active carbon, New York, (1988) 482.
- [34] C. BYRNE, D C. NAGLE, Carbonized wood monoliths-characterization, Carbon 35, (1997) 267-273.
- [35] M M. TANG, ROGER BACON, Pyrolysis in Organic Chemicals from Biomass, Carbon 2, (1964) 211-20.
- [36] M. SLASLIA, M. JORGE, F. STOECKLI, N A. SEATON, Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content, Carbon 42, (2004) 1947-1952.
- [37] A. MANIVANNAN, M. CHIRILA, N C. GILES, M S SEEHVA, Microstructure, dangling bonds and impurities in activated carbons, Carbon 37, (1999) 1741-1747.
- [38] K S W. SING, D H. EVERETT, R A W. HAUL, L. MOSCOU, R A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, AND T. SIEMIENIEWSKA, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems, with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, Pure. Appli. Chem 57, (1985) 603-619.

- [39] Y K. RYU, K L. KIM, C H. LEE, Adsorption and desorption of n-hexane, methyl ethyl ketone, and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res* 39, (2000) 2510–2518.
- [40] H P. BOEHM, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon* 40, (2002) 145-149.
- [41] H. GUEDIDI, L. REINERT, J-M.LÉVÊQUE, Y. SONEDA, N. BELLAKHAL, L. DUCLAUX, The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen, *carbon* 54, (2013) 432–443.
- [42] Z. FRÖBE, S. FINGLER, V. DREVENKAR, M. JURACIC, Sorption behaviour of some chlorophenols in natural sorbents.1.Validity of the partition model for sorption of phenolates, *Science of the Total Environment* 155, (1994) 199-213.
- [43] O. HAMDAOUI, F. SAOUDI, Innovative technique for 4-chlorophenol desorption from granular activated carbon by low frequency ultrasound: Influence of operational parameters, *Microporous and Mesoporous Materials* 141, (2011) 69-76.
- [44] Y. FOO KENG, B H. HAMEED, Recent development in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves, *Advanced in Colloid and Interface Science* 149, (2009)19-27.
- [45] N. CALACE, E. NARDI, B M. PETRONIO, M. PIETROLETTI, Adsorption of phenols by papermill Sludges, *Environmental Pollution* 118, (2002) 315-319.
- [46] O. HAMDAOUI, E. NAFFRECHOUX, An Investigation of the Mechanisms of Ultrasonically Enhanced Desorption, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 53, (2007) 363-373.
- [47] F. VILLACAÑAS, M F R. PEREIRA, J J M. ÓRFÃO, J L. FIGUEIREDO, Adsorption of simple on activated aromatic compounds carbons, *J. Colloid, Int, Sci* 293, (2006) 128-136.
- [48] C. KAEWPRASIT, E. HEQUET, N. ABIDI, J P. GOURLOT, Application of Methylene Blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement, *J. Cotton Sci* 2, (1998) 164-173.
- [49] F. RODRIGUEZ-REINOSO, A. LINARES-SOLANO, Microporous structures of activated carbons as revealed by adsorption techniques, in *Chemistry and Physics of Carbon*. PA Thrower, ed. Marcel Dekker, New York 21, (1988) 1.
- [50] J W. PATRICK. Porosity in Carbons: Characterization and Applications. First Edition, Edward Arnold, 338 Euston Road, London, (1995).

- [51] S. LAUTRETTE, Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides, Thèse Docteur de l'université de Limoges en Chimie Appliquée/Chimie Fine, (2004).
- [52] F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL et K. SING, Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications, Academic Press, London, (1999), 467.
- [53] S. BRUNAUER, P H. EMMETT, ET E. TELLER, Adsorption of gases in multi molecular layers, J. Amer. Chem. Soc 60, (1938) 309-319.
- [54] A. LINARES-SOLANO, Textural characterization of porous carbons by physical adsorption of gases, Carb. Coal. Gasif 105, (1986) 137-178.
- [55] F. RODRIGUEZ-REINOSO, J M. MARTIN-MARTINEZ, C. PRADO-BURGUETE, B. MCENANEY, A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons, J. Phys. Chem 91, (1987) 515-516.
- [56] R W. CRANSTON, F A. INKLEY, Advance in catalysis, Academic Press. new York 9, (1957) 143.
- [57] L. GURWITCH, J. Phys. Chem. Soc, Russ 47, (1915) 805.
- [58] J H. DE BOER, B C. LIPPENS, studies on pore systems in catalysis, V. The meth. J. cata. U.S.A 4, (1965) 319-322.
- [59] C. PIERCE, Computation of Pore Sizes from Physical Adsorption Data, J. Phys. Chem 57, (1953)149-152.
- [60] C. ORR, J M. DALLAVALLE MACMILLAN, Fine particle measurements, size, surface and pore volume, NewYork 38, (1959) 557.
- [61] E P. BARRETT, L G. JOYNER, P P. HALENDA, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, J. Amer. Chem. Soc 73, (1951)373-380.
- [62] A. WHEELER, Presentations at Catalysis Symposia, Gibson Island, AAAS conferences, june 1945/1946.
- [63] H P. BOEHM, Chemical identification of surface groups, in Eley, D. D, Pines, H. and Weisz, P. B.(eds), Advances in catalysis. Academic Press, New York 16, (1966)179-274.
- [64] H P. BOEHM, Functional Groups on the Surfaces of Solids, Angew. Chem 5, (1966) 533 -544.
- [65] H P. BOEHM, E. DIEHL, W. HECK, Carbon et Graphite, Proc. 2nd London, Conference, (1965).
- [66] Y. LEON, C. LEON, L.R. RADOVIC, Chemistry and physics of carbon, PA Throver (ed), Marcer Dekker New York 24, (1994) 213.
- [67] H P. BOEHM, Surface Oxides on Carbon, High. Tem- High. Pres 22, (1990) 275-288.

- [68] P. EHRBURGER, C. VIX-GUTERL, Surface properties of carbons for advanced carbonbased composites, *Desi. Cont. struc. Advan. Carb. Mat. Enh. Perf* 374, (2001) 85-122.
- [69] E. PAPIRER, J. DENTZER, LI. SHENG, J B. DONNET, Surface groups on nitric acidoxidized carbon black samples determined by chemical and thermos desorption analyses, *Carbon* 29, (1991) 69-72.
- [70] J. RIVERA-UTRILLA, I. BAUTISTA-TOLEDO, M A. FERRO-GARCIA, C. MORENO-CASTILLA, Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *J. Chem. Technol. Biotechnol* 76, (2001) 1209-1215.
- [71] J S. NOH, J A. SCHWARZ, Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J. Colloid. Int. Sci* 130, (1989) 157-164.
- [72] J. ZAWADZKI, Chemistry and physics of carbon. Vol 21, in: PA Thrower, ed. Marcel Dekker, New York, (1989)180-380.
- [73] C. ISHIZAKI, I. MARTI, Surface oxide structures on a commercial activated carbon, *Carbon* 19, (1981) 409-412.
- [74] E. PAPIRER, E. GUYON, N. PEROL, Contribution to the study of the surface groups on carbons-II: Spectroscopic methods, *Carbon* 16, (1978)133-140.
- [75] J V. DRIEL, A. CAPELLE, F. DE VOOYS, Activated carbon -a fascinating material, Amersfoort :Norit (1983) 40.
- [76] M F R. PEREIRA, J J M. ÓRFAO, J L. FIGUEIREDO, Les charbons actifs dans le traitement des eaux, Presses universitaires de Franche-Comté, Université de Franche-Comté, (2007) 279.
- [77] J. YENER, T. KOPAC, G. DOGU, T. DOGU, Adsorption of basic yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite, *J. Colloid Interf. Sci.* 294, (2006) 255-264.
- [78] MD Z. ALAM, Biosorption of Basic Dyes Using Sewage Treatment Plant Biosolids, *Biotech* 3, (2004) 200-204.
- [79] S J. ALLEN, G. MCKAY, J F. PORTER, Adsorption isotherm models for basic ... by peat in single and binary component systems, *J. Colloid Interf. Sci* 280, (2004) 322-333.
- [80] K. KADIRVELY, M. KAVIPRIYA, C. KARTHIKA, M. RADHIKA, N. VENNILAMANI, S.PATTABHI, Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, *Bior. Technol* 87, (2003) 129-132.
- [81] M. DOGAN, M. ALKAN , Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite, *Chemos* 50, (2003) 517-528.

- [82] G. ANNADURAI, RS. JUANG, DJ. LEE, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater* 92, (2002) 263-274.
- [83] H C. CHU, K M. CHEN, Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, *Proc. Bioch* 37, (2002) 595-600.
- [84] D. GHOSH ET KG. BHATTACHARYYA, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Appl. Clay Sci* 20, (2002) 295-300.
- [85] Z. AKZO, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling, *Biochem. Eng. J* 7, (2001) 79-84.
- [86] J. SHORE, Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties, second edition, Shirley, Society of dyers and Colourists, Angleterre, (1990) 440p.
- [87] S. SIRIANUNTAPIBOON, P. SRISORNSAK, Removal of disperse dyes from textile wastewater using bio-sludge, *Biore. Technol* 98, (2007) 1057-1066.
- [88] F C. WU, R L. TSENG, R S. JUANG, Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization, *J. Hazard. Mater* 81, (2001) 167-177.
- [89] D. ROBERT, S. PARRA, C. PULGARIN, A. KRZTON, JV. WEBER, Chemisorption of phenols and acids on TiO surface, *Appl. Surf. Sci* 167, (2000) 51-58.
- [90] C. GUILLARD, H. LACHHEB, A. HOUAS, M. KSIBI, E. ELALOUI, JM. HERRMANN, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 158, (2003) 27-36.
- [91] L. AMALRIC, C. GUILLARD, E. BLANC-BRUDE, P. PICHAT, Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties, *Water. Res* 30, (1996) 1137-1142.
- [92] J P. CHEN, S O. PEHKONEN, C C. LAU, Phorate and Terbufos Adsorption on to Four Tropical Soils, *Coll. Surf. Physi. Eng. Aspe* 240, (2004) 55-61.
- [93] J P. CHEN, L. WANG, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors, *Chemos* 54 (2004) 397-404.
- [94] W J. WEBER, B M. VANVLIET, Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire 55, (1998) 80-115.
- [95] U K. TRAGNEG, M T. SUICLAN, Evaluation of surface and film diffusion. coefficients for carbon adsorption, *Water. Res* 23, (1989) 267-273.
- [96] C A. COSTA, A E. RODRIGUES, Adsorption at the gaz-solid and liquid-solid interface, Ed. Elsevier. Amestrדם, (1985) 125.

- [97] G. BEREKET, A Z. AROGUZ, M Z. OZEL, removal of Pb II, Cd II, Cu II, and Zn II from aqueous solutions by adsorption on bentonite, *J. Coll. Interf. Sci* 187, (1997) 338-343.
- [98] A H. MOLLAH, C W. ROBINSON, Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated, *Water Res* 30, (1996) 2901-2906.
- [99] H. AHMAD, M. AFZAL, M. SALEEM, S M. HASSANY, development of methods for the removal of dye using metal-doped alumina catalysts, *Adsorp. Sci. Tech* 12, (1995) 139-149.
- [100] C. NAMASIVAYAM, K. THAMARAISELVI, R J. YAMUN, Removal of paraquat by adsorption on "waste" Fe(III)/Cr(III) hydroxide: Adsorption rates and equilibrium studies, *Pest. Sci* 4, (1994) 7-12.
- [101] A K. BHATTACHARY, C. VENKOBACHARC, Removal of Cadmium (II) by Low Cost Adsorbents, *J. Environ. Eng* 110, (1984) 110-115.
- [102] A K. SINGH, D P. SINGH, K K. PANADAY, V N. SINGH, Wollastonite as adsorbent for removal of Fe(II) from water, *J. Chem. Technol. Biot* 42, (1988) 39-45.
- [103] G P. YANG, Y H. ZHAO, X L. LU, X C. GAO, Adsorption of methomyl on marine sediments, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 264, (2005) 179-186.
- [104] R. MATHEW, S U. KHAN, Photodegradation of Metolachlor in Water in the Presence of Soil Mineral and Organic Constituents, *J. Agric. Food Chem* 44, (1996) 3996-4000.
- [105] A E. KINKENNON, D B. GREEN, B. HUTCHINSON, The use of simulated or concentrated natural solar radiation for the TiO₂-mediated photodecomposition of Basagran, Diquat, and Diuron, *Chemos* 31, (1995) 3663-3671.
- [106] A C. GERECKE, S. CANONICA, S R. MULLER, M. SCHARER, R P. SCHWARZENBACH, Quantification of Dissolved Natural Organic Matter (DOM) Mediated Photo transformation of Phenylurea Herbicides in Lakes, *Environ. Sci. Technol* 35, (2001) 3915-3923.
- [107] A. FARRAN, S. RUIZ, Application of solid-phase extraction and micellar electro kinetic capillary chromatography to the study of hydrolytic and photolytic degradation of phenoxy acid and phenylurea herbicides, *J. Chromatog A*1024, (2004) 267-274.
- [108] J M. HERRMANN, C. GUILLARD, Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters, *C.R. Acad. Sci, série IIc* 3, (2000) 417-422.
- [109] K. MACOUNOVA. J. URBAN, H. KRYSOVA, J. JIRKOVSKY, J. LUDVIK, Photo degradation of metamitron (4-amino-6-phenyl-3-methyl-1,2,4-triazyn-5(4H)-one) on TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem* 140, (2001) 93-98.

- [110] M M. HIGARASHI, W F. JARDIM, Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar light, *J. Catal. Today* 76, (2002) 201-207.
- [111] K. MACOUNOVA, H. KRYSOVA, J. LUDVIK, J. JIRKOVSKY, Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous solutions colloidal solutions of Q-TiO₂ particles, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 156, (2003) 273-282.
- [112] C. GALINDO, P. JAQUES, A. KALT, Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 141, (2001) 47-56.
- [113] J P. PERCHERANCIER, R. CHAPELON, B. POUYET, Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 87, (1995) 261-266
- [114] A M. PEIRO, J A. AYLLON, X. DOMENECH, TiO₂- photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds, *Appl. Catal. B: Environ* 30, (2001) 359-373.
- [115] T. SAUER, G. CESCNETO, H J. JOSE, R F P M. MOREIRA, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 149, (2002) 147-154.
- [116] E. Vulliet, Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard-Lyon 1, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon 1, (2002).
- [117] S. PARRA, J. OLIVERO, C. PULGARIN, Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension, *Appl. Catal. B: Environ* 36, (2002) 75-85.
- [118] R. ENRIQUEZ, P. PICHAT, Interactions of Humic Acid, Quinoline, and TiO₂ in Water in Relation to Quinoline Photocatalytic Removal, *Langmuir* 17, (2001) 6132-6137.
- [119] A. MILLS, S. MORRIS, Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the initial kinetics of carbon dioxide photogeneration, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 71, (1993) 75-83.
- [120] J. CUNNINGHAM, G. AL-SAYYED, S. SRIJARANAI. Adsorption of model pollutants onto TiO₂ particles in relation to photoremediation of contaminated water. *Aquatic and surface photochemistry*, In Helz Gr, Zepprg, Crosby Dg, eds. Boca Raton, Fl: Lewis, (1994) 317-348.
- [121] H F. LIN, R. RAVIKRISHNA, K T. VALSARAJ, Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene

from dilute waste water streams using titania as a photocatalyst, *Sep. Purif. Technol* 28, (2002) 87-102.

[122] J. CUNNINGHAM, G. AL-SAYYED, Factors influencing efficiencies of TiO₂-sensitised photodegradation. Part 1.-Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters, *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 86, (1990) 3935-3941.

[123] J. CUNNINGHAM, P. SEDLAK, photocatalytic purification and treatment of water and air, Elsevier Science Pub. amsterdam, (1993) 67-81.

[124] Y. MENG, X. HUANG, Y. WU, X. WANG, Y. QIAN, Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities, *Envi. Pollut* 117, (2002) 307-313.

[125] T. MERLE, Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes, these doctorat, universite toulouse, (2009).

[126] J. LYNCH. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels:Manuel pratique de caractérisation. 5^e, Editions Technip, paris, France, (2001) 314p.

[127] C. CREANGĂ, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), these de doctorat, Institut de Toulouse, (2007).

[128] N. SENESI, Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances, *J. The scie. of the total. envir* 123-124, (1992) 63-76.

[129] C T. CHIOU, V H. FREED, D W. SCH;EDDING, R L.KOHNERT, Partition coefficient and bioaccumulation of selected organic chemicals, *J. Envi. Sci. techn* 11, (1977) 475-478.

[130] S W. KARICKHOFF, D S. BROWN, T A. SCOTT, Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *J. Water. Rese* 13, (1979) 241-248.

[131] W J. MASSCHELEIN. Processus unitaires du traitement de l'eau potable.5^e, Cebedoc editeur, pars, France, (1997) 690.

[132] R. UBAGO-PEREZ, F. CARRASCO-MARIN, D. FAIREN-JIMENEZ, MORENO-CASTILLA, Granular and monolithic activated carbons from KOH activation of olive stones, *Micro. Meso. Mater* 92, (2006) 64-70.

[133] A.YAACOUBI, M. MAZET, O. DUSART, Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, *Water. Rese* 25, (1991) 929-937.

[134] J T. COOKSON, Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption, *Ann Arbor Scie. Pub. USA* 7, (1978) 241-279.

[135] C L. WARTA, S P. PAPADIMAS, G A. SORIAL, M T. SUIDAN, T F. SPETH, The effect of molecular oxygen on the activated carbon adsorption of natural organic matter in Ohio River Water,

Wat. Rese 29, (1995) 551-562.

[136] T. KARANFIL, J E. KILDUFF, Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds.1 Priority pollutants, Envi. Scie. Tech 33, (1999) 3217-3224.

[137] A. RAMESH, D J. LEE, J W. WONG, Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, J. Coll. Inte. Scie 291, (2005) 588 -592.

[138] I M. MONARREZ, Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques, Thèse doctorat, institue agronomique Paris-Grignon, (2004).

[139] C H. GILES, D. SMITH et A. HUITSON, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, J. Colloid Interface Sci 47, (1974) 755-765.

[140] W J. WEBER, P M. MCGINLEY, L E. KATZ, Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport, J. Water. Research 25, (1991) 499-528.

[141] G. DIPA, G B. KRISHNA, Adsorption of methylene blue on kaolinite, J. Appl. Clay Scien 20, (2002) 295-300.

[142] A. DEMIRBAS, A. SARI, O. ISILDAK, Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite, J. haza. Mater. B 135, (2006) 226-231.

[143] C H. GILES, M. MC EVANT, S W. NAKHAWAS AND D J. SMITH, Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids, J. Chem. Soc 786, (1960) 3973-3993.

[144] M. ARIAS, M T. BARRAL, J C. MEJUTO, Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids, J. Chemos 48, (2002) 1081-1088.

[145] H. QIU, L. LV, B. PAN, Q. ZHANG, W. ZHANG, Q. ZHANG, Critical review in adsorption kinetic models, J. Zhejiang Univ. Sci. A 10, (2009) 716-724.

[146] Y S. HO, G. MCKAY, Pseudo-second order model for sorption processes, Proc. Bioch 34, (1999) 451-465.

[147] W J D. DUDAMEL, D. WOLBERT, Y R. CAZEAUDUMEC, Modelado De La Cinetica De Adsorcion De Plaguicidas En Fase Acuosa Sobre Carbon Activado Considerando Efectos De La Temperatura, Interciencia 35, (2010) 255-262.

[148] W J. WEBER et J.C. MORRIS, Kinetics of adsorption on carbon from solutions, J. Sanit. Eng. Div 89, (1963) 31-60.

[149] K. LI, Y. LI, Z. ZHENG, Kinetics and mechanism studies of p-nitroaniline adsorption on activated carbon fibers prepared from cotton stalk by $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ activation and subsequent gasification with steam, J. Hazard. Mater 178, (2010) 553-559.

- [150] E. AYRACI et N. HODA, Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth, *Chemosphere* 60, (2005) 1600-1607.
- [151] W. RUDZINSKI, T. PANCZYK, The Langmuirian adsorption kinetics revised : a farewell to the XXth century theories, *Adsorption* 8, (2002) 23-34.
- [152] S S. GUPTA, K G. BHATTACHARYYA, Adsorption of Ni (II) on clays, *J. Coll. Int. Sci* 295, (2006) 21-32.
- [153] A. MITTAL, L. KURUP (KRISHNAN), V K. GUPTA, Use of waste materials-Bottom Ash and De-Oiled Soya, as potential adsorbents for the removal of Amaranth from aqueous solutions, *J. Haza. Mater* 117, (2005) 171-178.
- [154] M A. FONTECHA-CAMARA, M V. LOPEZ-RAMON, ALVAREZ-MERINO, MORENO-CASTILLA, About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber, *Carbon* 44, (2006) 2335-2338.
- [155] X. HUANG, N. GAO, Q. ZHANG, Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon, *J. Environ. Sci* 19, (2007) 1287-1292.
- [156] Y. ONAL, C. AKMIL-BAŞAR, C. SARICI-OZDEMIR, Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization, *J. Haza. Mater* 148, (2007) 727-734.
- [157] S. JODEH, F. ABDELWAHAB, N. JARADAT, I. WARAD, W. JODEH, Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (Ctac), *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci* 20, (2016) 32-38.
- [158] A. AFKHAMI, T. MADRAKIAN, Z. KARIMI, A. AMINI, Effect of treatment of carbon cloth with sodium hydroxide solution on its adsorption capacity for the adsorption of some cations, *Coll. Surf. A: Physi. Eng. Aspects* 304, (2007) 36-40.
- [159] V K. GUPTA, A. RASTOGI, A. NAYAK, Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): Application of isotherm and kinetic models, *J Coll. Interf Sci* 342, (2010) 533-539.
- [160] B. JIANG, J. ZHENG, X. LU, Q. LIU, M. WU, Z. YAN, S. QIU, Q. XUE, Z. WEI, H. XIAO, M. LIU, Degradation of organic dye by pulsed discharge non-thermal plasma technology assisted with modified activated carbon fibers, *Chem. Eng. J*, 215-216, (2013) 969-978.
- [161] V.K. GUPTA, R. JAIN, S. MALATHI, A. NAYAK, Adsorption-desorption studies of indigocarmine from industrial effluents by using deoiled mustard and its comparison with charcoal, *J. Coll. Interf. Sci* 348, (2010) 628-633.
- [162] V K. GUPTA, B. GUPTA, A. RASTOGI, S. AGARWAL, A. NAYAK, Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire, *Water. Rese* 45, (2011) 4047-55.

- [163] C O. ANIA, F. BEGUIN, Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions, *Water. Res* 41, (2007) 3372-3380.
- [164] A M. REDDING, F S. CANNON, S A. SNYDER, B J. VANDERFORD, A QSAR-like analysis of the adsorption of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products on modified activated carbons, *Water. Res* 43, (2009) 3849-3861.
- [165] B S. GIRGIS et A N A. EL-HENDAWY, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Micropor. Mesopor. Mat* 52, (2002) 105-117.
- [166] J. LAINE, A. CALAFAT et M. LABADY, Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated, *Carbon* 27, (1989) 191-195.
- [167] M. JAGTOYEN et F. DERBYSHIRE, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation, *Carbon* 36, (1998) 1085-1097.
- [168] M. MOLINA-SABIO et F. RODRÍGUEZ-REINOSO, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloid. Surface A* 241, (2004) 15-25.
- [169] M V. LOPEZ-RAMON, F. STOECKLI, C. MORENO-CASTILLA et F. CARRASCO-MARIN, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon* 37, (1999) 1215-1221.
- [170] S M. NOMANBHAY et K. PALANISAMY, Removal of heavy metal from industrial waste using chitosan coated oil palm shell charcoal, *Electron. J. Biotechnol* 8, (2005) 43-53.
- [171] H. BENADDI, D. LEGRAS, J N. ROUZAUD et F. BEGUIN, Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid, *Carbon* 36, (1998) 306-309.
- [172] A A. ABIA et E D. ASUQUO, Lead (II) and nickel (II) adsorption kinetics from aqueous metal solutions using chemically modified and unmodified agricultural adsorbents, *Afr. J. Biotechnol* 5, (2006) 1475-1482.
- [173] T. WIMONRAT, S. MANOP, H. PHUNSIRI, C. SAKSIT, R. CHALERM, Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties, *Chem. Eng. Res. Des* 89, (2011) 335- 340.
- [174] Y. GUO, D A. ROCKSTRAW, Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation, *Micro. Meso. Mate* 100, (2007) 12-19.
- [175] J F. GARCÍA-ARAYA, F J. BELTRÁN, P. ÁLVAREZ, F J. MASA, Activated Carbon Adsorption of Some Phenolic Compounds Present in Agroindustrial Wastewater, Kluwer Academic Publishers. Manufactured in The Netherlands, *Adsorption* 9, (2002) 107–115.

- [176] F. BOUDRAHEM, A. SOUALAH, F. AISSANI-BENISSAD, Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride, *Chem. Eng. Data* 56, (2011) 1946-1955.
- [177] A. BOUKRAA, F. MESSEMMECHE, tude qualitative et quantitative de l'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre, *Rev. Sci. matér, Laboratoire ARHYSS 07*, (2016) 25-41.
- [178] A M. PUZIY, O I. PODDUBNAYAA, A. MARTINEZ-ALONSO, F. SUAREZ-GARCIA, J M D. TASCAN, Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties, *Carbon* 40, (2002)1493-1505.
- [179] B. JOCELYN, M. JEAN-JOSEPH et C. CAMILLE, Titrage infrarouge de l'acide phosphorique, *Can. J. Chem* 78, (2000) 490-507.
- [180] A. AARFANE, A. SALHI, M. EL KRATI, S. TAHIRI, M. MONKADE, EK. LHADI et M. BENSITEL, Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers, *J. Mater. Environ. Sci* 5, (2014) 1927-1939.
- [181] C. PELEKANI et V L. SNOEYINK, Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon* 38, (2000) 1423-1436.
- [182] P T. HANG et G W. BRINDLEY, Methylene blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities, *Clays Clay Miner* 18, (1970) 203-212.
- [183] J C. SANTAMARINA, K A. KLEIN, Y H. WANG et E. PRENCKE, Specific surface: determination and relevance, *Can. Geotech. J* 39, (2002) 233-241.
- [184] P. JIA, H. TAN, K. LIU et W. GAO, Removal of Methylene Blue from aqueous solution by Bone Char, *Appl. Sci* 8, 1903, (2018) 1-11.
- [185] K M. KIFUANI, A K K. MAYEKO, P N. VESITULUTA, B I. LOPAKA, G E. BAKAMBO, B M. MAVINGA et J M. LUNGUYA, Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis manni* Naudin, *Int. J. Biol. Chem. Sci* 12, (2018) 558-575.
- [186] D O. KRA, N A. KOUADIO, G P. ATHEBA, B. COULIBALY, A N. BLAISE, G. GILDAS et A. TROKOUREY, Modélisation des propriétés adsorbantes de charbons activés issus de deux variétés d'Acacia (*auriculiformis* et *mangium*), *Int. J. Innov. Sci. Res* 13, (2015) 542-553.
- [187] M C. NKO'O ABUIBOTO, J. AVOM et R. MPON, Évaluation des propriétés de charbons actifs de résidus de Moabi (*Baillonellatoxisperma Pierre*) par adsorption d'iode en solution aqueuse, *J. Water Sci* 29, (2016) 51-60.

- [188] R. QADEER et S. AKHTAR, Kinetics study of lead ion adsorption on active carbon, *Turk. J. Chem* 29, (2005) 95-99.
- [189] N. A.FATHY, S. A.SAYED A. and R. M.M. ABO EL-ENIN, Effect of Activation Temperature on Textural and Adsorptive Properties for Activated Carbon Derived from Local Reed Biomass: Removal of p-Nitrophenol, *Environmental Research, Engineering and Management* 59, (2012) 10-22.
- [190] M.A SHOUMAN et W.E RASHWAN, Studies on Adsorption of Basic Dyes on Activated Carbon Derived from *Phragmites australis* (Common Reed), *Universal Journal of Environmental Research and Technology* 2, (2012) 119-134.
- [191] M. ABDELNAEIM, I. EL SHERIF, A. ATTIA, N. FATHY, M F. EL-SHAHAT, Impact of chemical activation on the adsorption performance of common reed towards Cu(II) and Cd(II), *International Journal of Mineral Processing* 157, (2016) 80-88.
- [192] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J M D. Tascón, Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp, *Carbon* 39, (2001) 1103–1116.
- [193] D. GRAHAM, Characterization of physical adsorption systems III. The separate effects of pore size and surface acidity upon the adsorbent capacities of activated carbons, *J. Phys. Chem* 59, (1955) 896-900.
- [194] S. KASAOKA, Y. SAKATA, E. TANAKA et R. NAITOH, Preparation of activated fibrous carbon from phenolic fabric and its molecular sieving properties, *Nippon Kagaku Kaishi* 1987, (1987) 990-1000.
- [195] G P. HAIGHT Jr, The tin (II)-methyl orange reaction: A kinetics experiment for introductory chemistry, *J. Chem. Educ* 42, (1965) 478.
- [196] S. ELBARIJI, M. ELAMINE, H. ELJAZOULI, H. KABLI, A. LACHERAI ET A. ALBOURINE, Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels, *C.R. Chimie* 9, (2006) 1314-1321.
- [197] I. LANGMUIR, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc* 40, (1918) 1361-1403.
- [198] H. FREUNDLICH, *Kapillarchemie: eine darstellung der chemie der kolloide und verwandter gebiete*, 4^e édition, Akademische verlagsgesellschaft, Leipzig, Allemagne, (1909) 591 p.
- [199] M I. TEMKIN, Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules, *J. Phys. Chem* 15, (1941) 296-332.
- [200] M M. DUBININ, The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface, *Chem. Rev* 60, (1960) 235-266.

- [201] M. AHMARUZZAMAN et D.K. SHARMA, Adsorption of phenols from wastewater, *J. Colloid Interface Sci* 287, (2005) 14-24.
- [202] F. KRIKA et O.F. BENLAHBIB, Removal of methyl orange from aqueous solution via adsorption on cork as a natural and low-cost adsorbent: equilibrium, kinetic and thermodynamic study of removal process, *Desalin. Water Treat* 53, (2015) 3711-3723.
- [203] R. HUANG, Q. LIU, J. HUO et B. YANG, Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan, *Arab. J. Chem* 10, (2017) 24-32.
- [204] A S. ALZAYDIEN, Adsorption behavior of methyl orange onto wheat bran: Role of surface and pH, *Orient. J. Chem* 31, (2015) 643-651.
- [205] D R. TCHUIFON, S.G. ANAGHO, E. NJANJA, J.N. GHOGOMU, N.G. NDIFOR-ANGWAFOR et T. KAMGAING, Equilibrium and kinetic modelling of methyl orange adsorption from aqueous solution using rice husk and egussi peeling, *Int. J. Chem. Sci* 12, (2014) 741-761.
- [206] M. RAJABI, O. MORADI et A. MAZLOMIFAR, Adsorption of Methyl orange dye from water solutions by carboxylate group functionalized multi-walled Carbon nanotubes, *Int. J. Nano. Dimens* 6, (2015) 227-240.
- [207] M. KUMAR et R. TAMILARASAN, Modeling of experimental data for the adsorption of methyl orange from aqueous solution using a low cost activated carbon prepared from *Prosopis juliflora*, *Pol. J. Chem. Technol* 15, (2013) 29-39.
- [208] C. UMPUCH et S. SAKAEW, Removal of methyl orange from aqueous solutions by adsorption using chitosan intercalated montmorillonite, *Songklanakarin J. Sci. Technol* 35, (2013) 451- 459.
- [209] S H. HU et S.H. HU, Pyrolysis of paper sludge and utilization for ionic dye adsorption, *Bioresources* 8, (2013) 1028-1042.
- [210] MJD. LOW, Kinetics of chemisorption of gases on solids, *Chem. Rev* 60, (1960) 267-312.
- [211] K N. ABOUA, D.B. SORO, M. DIARRA, K. DIBI, K.R. N'GUETTIA et K.S. TRAORE, Étude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux: influence de la concentration de l'agent chimique d'activation, *Afr. Sci* 14, (2018) 322-331.
- [212] S M. YAKOUT, M.R. HASSAN, M.E. EL-ZAIDY, O.H. SHAIR et A.M. SALIH, Kinetic study of methyl orange adsorption on activated carbon derived from pine (*Pinus strobus*) sawdust, *Bioresources* 14, (2019) 4560-4574.
- [213] K. ELASS, A. LAACHACH, A. ALAOUI AND M. AZZI, Removal of methylene blue from aqueous solution using ghassoul, a low-cost adsorbent, *Appl. Ecol. Env. Res* 8, (2010) 153-163.

- [214] M. ABBAZ, R. ABA AAKI, R. EL HAOUTI, S. ET-TALEB, M. EZ-ZAHERY, S. LHANAFI et N. EL ALEM, Élimination du bleu de méthylène dans l'eau par adsorption sur le sable titanifère. *J. Mater. Environ. Sci* 5, (2014) 2418-2425.
- [215] A. SERPEN, B. ATAC et V. GBKMEN, Adsorption of Maillard reaction products from aqueous solutions and sugar syrups using adsorbent resin, *J. Food Eng* 82, (2007) 342-350.
- [216] Z. BEKCI, Y. SEKI et M K. YURDAKOC, Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF, *J. Hazard. Mater* 133, (2006) 233-242.
- [217] G. ALBERGHINA, R. BIANCHINI, M. FICHERA, S. FISICHELLA, Dimerization of Cibacron Blue F3GA and other dyes : influence of salts and temperature. *Dyes. Pigm* 46, (2000) 129-137.
- [218] G. NEWCOMBE, M. DRIKAS, Adsorption of NOM activated carbon : electrostatic and non-electrostatic effects, *Carbon* 35, (1997) 1239-1250.
- [219] N. BARKA1, A. NOUNAH, A. ASSABBANE, Y. AIT ICHOU, evaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : comparaison avec le charbon actif, *covaphos ii volume 4*, (2006) 195-203.
- [220] I. BOUAZIZ KARIM, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, thèse doctorat université toulouse, (2014).
- [221] F. RODRIGUEZ-REINOSO ,The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 36 (1998) 159-175.
- [222] L R. RADOVIC, I F. SILVA, J I. UME, J A. MENENDEZ, C A. LEON, Y LEON, A W. SCARONI, An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons, *Carbon* 35, (1997) 1339- 1348.
- [223] M. ÀNGELS OLIVELLA, NÚRIA FIOL, FLORENCIO DE LA TORRE, JORDI POCH et ISABEL VILLAESCUSA, assessment of vegetable wastes for basic violet 14 removal: role of sorbent surface chemistry and Porosity. *Desa. Water. Treat* 53, (2013)1-11.
- [224] C. MORENO-CASTILLA, M V. LOPEZ-RAMON, F. CARRASCO-MARIN, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon* 38 ,(2000) 1995–2001.
- [225] B K. PRADHAN, N K. SANDLE, Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon* 37,(1999) 1323-1332.

RÉSUMÉ

L'industrie textile consomme de grandes quantités d'eau et utilise des colorants organiques pour teinter ses produits commerciaux. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux. Des effluents colorés sont alors produits, d'où la nécessité de les traiter avant leur rejet. La plupart des colorants ne sont pas biodégradables une fois rejetés provoquent une altération du milieu aquatique. Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption sur charbon actif (carbone activé) est une technique facile à mettre en œuvre et peu onéreuse. L'objectif de cette étude consiste en la fabrication des carbones activés (biochars) à partir de roseau commun afin d'obtenir des adsorbants applicables pour la décoloration des effluents de l'industrie textile. Le roseau commun (*Phragmites australis*) de la rivière de Sed-Ksob de M'sila (Algérie) a été valorisé et utilisé comme précurseur pour la fabrication des carbones activés (biochars) par activation à l'acide phosphorique. La caractérisation de la chimie de surface des matériaux a été étudiée par titrage sélectif (dosage de Boehm), analyse thermogravimétrique (ATG), analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) et mesure de pH du point de charge nulle (pH_{pzc}). La texture poreuse a été étudiée par l'adsorption du bleu de méthylène (BM) et mesure de l'indice d'iode et l'adsorption/désorption de l'azote à 77,147 K. Les résultats de l'analyse ATG, IRTF et du dosage de Boehm montrent la présence de nombreux groupes fonctionnels de surface sur les carbones activés. Les teneurs en groupes fonctionnels oxygénés dépendent du rapport d'imprégnation en acide phosphorique 100x ($m_{\text{H}_3\text{PO}_4} [\text{g}]/m_{\text{Roseau}} [\text{g}]$), à l'exception de celui obtenu à un rapport d'imprégnation de 150%. L'adsorption du BM, le test d'indice d'iode et l'adsorption/désorption de l'azote à 77,147 K indiquent une augmentation de la surface spécifique lorsqu'on augmente le rapport d'imprégnation. Ceci est dû au développement de la microporosité et de la mésoporosité. Les carbones activés préparés ont été testés pour leurs performances d'adsorption vis-à-vis d'un colorant anionique; le méthylorange (MeO). L'influence de différents paramètres expérimentaux a été étudiée : la concentration, le temps de contact, la température, effet du pH, effet de la force ionique (salinité) et la désorption. L'étude des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir décrit bien le processus de l'adsorption du MeO sur les carbones activés fabriqués. La cinétique d'adsorption peut être décrite par les modèles de pseudo deuxième ordre et de diffusion dans le film liquide. Le phénomène d'adsorption est de type physique et endothermique. L'effet du pH explique que l'adsorption est plus remarquable quand le pH est inférieur à la valeur de pH_{pzc} pour CAP30%, mais la variation de la quantité absorbée de colorant du méthylorange par les carbones actives CAP60%, CAP100% et CAP 150% est relativement faible. L'effet de la force ionique (salinité) montre que la quantité adsorbée diminue légèrement par l'addition

du sel NaCl à la solution de colorant. La désorption par NaOH trop diluée est totale (100%) ce qui a pour conséquence la régénération de carbone activé (biochar) le plus performant CAP150.

MOTS-CLÉS: Roseau commun (*Phragmites australis*), Carbones activés (biochars), Porosité, Chimie de surface, Elimination des colorants anioniques.

ABSTRACT

The textile industry uses large amount of water and organic dyes to tint their products. These synthetic dyes are toxic and responsible for the water coloring. This results in colored wastewaters that must be treated before being discharged. In addition, most of the dyes are not biodegradable, and once released they cause an alteration of the aquatic environment. Among the processes for treating these effluents, the adsorption remains an easy and a cost effective process to implement. The objective of this study is the preparation of activated carbons from common reed applicable for the discoloration of effluents used in the textile industry. The common reeds (*Phragmites australis*) of the Sed-Ksob river of M'sila (Algeria) have been collected and used as a precursor for the production of activated carbons activated by phosphoric acid. The prepared materials have been characterized for their surface chemistry using selective titration (Boehm method), TGA analysis, infrared spectroscopy analysis (FTIR) and pH of point zero charge (pH_{pzc}) measurements. The porous texture was investigated by using methylene blue adsorption, iodine number measurements and nitrogen adsorption/desorption at 77,147 K. The results of the TGA, FTIR analysis and the Boehm method show the presence of many superficial functional groups on the surface of the activated carbons. The amount of oxygenated functional groups on all the prepared activated carbons (biochars) depends on the impregnation ratio of phosphoric acid $100 \times (m_{\text{H}_3\text{PO}_4} [\text{g}]/m_{\text{Reed}} [\text{g}])$, except for the one obtained at 150% impregnation ratio. The adsorption of the methylene blue and the iodine test and nitrogen adsorption/desorption at 77,147 K indicate an increase in the specific surface area as increasing the impregnation ratio due to the development of the microporosity and the mesoporosity. The adsorption properties of methylorange, an anionic dye, were studied on the prepared activated carbons as function of concentration, contact time, temperature, pH effect, effect of ionic strength (salinity) and desorption. The Langmuir model describes well the equilibrium adsorption of methylorange on the prepared activated carbons. The adsorption kinetics are described by the pseudo-second order and the liquid film diffusion models. An endothermic physical adsorption of methylorange on the prepared activated carbons (biochars) was highlighted. The effect of pH explains that the adsorption is more remarkable when the pH is lower than the pH_{pzc} value for CAP30%, but the variation of the adsorbed amount of orange methyl dye by the activated carbons CAP60%, CAP100% and CAP 150 % is relatively low. The effect of the ionic strength shows that the adsorbed amount decreases slightly by the addition of the NaCl salt to the dye solution. The desorption by NaOH is total (100%) which results in the regeneration of most efficient activated carbon (biochar) CAP150.

KEY WORDS: Common reed (*Phragmites australis*), Activated carbons (biochars), Porosity, Surface chemistry, Anionic dyes removal.

ملخص

تستهلك صناعة النسيج كميات كبيرة من المياه وتستخدم الأصباغ العضوية لتلوين منتجاتها التجارية. هذه الأصباغ الاصطناعية سامة ومسؤولة عن تلويح المياه. إذ يتم إنتاج نفايات سائلة ملونة، وبالتالي نحتاج لمعالجتها قبل تصريفها. معظم الأصباغ غير قابلة للتحلل وعند رميها (تصريفها) تسبب أضراراً في الوسط المائي. من بين طرق معالجة التصريفات السائلة، الامتزاز على الفحم الفعال هو تقنية سهلة الاستخدام وغير مكلفة. الهدف من هذه الدراسة هو تحضير الفحم الفعال من القصب (*Roseau Commun*) من أجل الحصول على مواد مازة قابلة لإزالة تلوين المخلفات للصناعة النسيجية.

تم تقييم واستعمال القصب (*Phragmites Australis*) المتواجد في نهر سد القصب للمسييلة (الجزائر) في تحضير فحم فعال منشط بحمض الفوسفوريك.

خصائص كيمياء السطوح للمواد المدروسة تمت دراستها بواسطة المعايرة الانتقائية لـ بوهم (*Boehm*) ، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (*IRTF*) ، التحليل الوزني الحراري (*ATG*) ، قياس pH نقطة الشحنة الصفر (pH_{pzc}). أما النسيج المسامي فقد تمت دراسته بواسطة امتزاز أزرق المثليين (*BM*) وقياس مؤشر اليود و امتزاز/تحرر الأزوت في $K77,174$. تظهر نتائج التحاليل لـ *ATG*, *IRTF* ومعايرة بوهم (*Boehm*) وجود العديد من المجموعات الوظيفية السطحية على الفحم المنشط. تعتمد تراكيز المجموعات الوظيفية الأوكسجينية على نسبة التبلل (التشريب) بحمض الفوسفوريك ([ك] حمض الفوسفوريك (غ)/[ك] القصب (غ)) $100x$ باستثناء ما تم الحصول عليه بنسبة اضافة قدرها 150 %.

يشير امتزاز *BM* واختبار مؤشر اليود إلى زيادة مساحة السطح النوعي عندما تزيد نسبة التشريب لحمض الفوسفوريك. وهذا يرجع إلى تشكل المسامية الصغيرة والمسامية المتوسطة. وقد تم اختبار امتزاز الفحم الفعال (المنشط) لصبغة أنيونية؛ الميثيل البرتقالي (*MeO*) بدراسة تأثير عدة عوامل تجريبية: التركيز، زمن التلامس، درجة الحرارة، تأثير الـ pH ، تأثير القوة الأيونية (الملوحة) و التحرر.

تظهر دراسة متساوي درجة حرارة الامتزاز (*isotherme*) أن نموذج لانغمير (*Langmuir*) يصف جيداً عملية امتزاز *MeO* على الفحم الفعال (المنشط) المحضر. يمكن وصف حركية الإمتزاز بواسطة نماذج الدرجة الثانية ونموذج الانتشار في الغشاء السائل. ظاهرة الامتزاز هي نوع فيزيائي و ماص للحرارة.

يفسر تأثير pH السبب في أن الامتزاز يكون أكثر وضوحاً في حالة $pH < pH_{pzc}$ و هذا بالنسبة لـ $CAP30\%$ أما بالنسبة لباقي الفحوم الفعالة $CAP60$ ، $CAP100$ و $CAP150$ فالتغير في الكمية الممتزة لصبغة (*MeO*) هو ضعيف نسبياً. دراسة تأثير القوة الأيونية (الملوحة) يوضح ان الكمية الممتزة تنخفض نسبياً بزيادة الملح للمحلول الصبغي. التملص بواسطة *NaOH* المخفف جيداً كلي 100 % مما يؤدي إلى تجديد الفحم المنشط (الفحم الحيوي) الأكثر كفاءة $CAP150$.

الكلمات المفتاحية: القصب (*Phragmites australis*)، الفحم الفعال، المسامية، كيمياء السطوح، نزع الأصباغ الأيونية.